

**Università degli Studi di Napoli “Federico II”**  
**Facoltà di Ingegneria**



*Dottorato di Ricerca*  
*in*  
*Ingegneria dei Materiali e delle Strutture*  
*XXVI ciclo*

**TESI**

**Multiscale Composites with Health-  
monitoring and Self-healing capabilities  
by means of Nanocomposites Matrices**

*Relatori:*

*Prof. Ing. **Giuseppe Mensitieri***  
*Prof. Ing. **Domenico Acierno***  
*Dott. Ing. **Pietro Russo***

*Candidato:*

*Dott. **Ruggero Volponi***

*A Diego e Mattia  
e alla loro curiosità.*

*C'era una volta...*

*- Un re! - diranno subito i miei piccoli lettori. No, ragazzi, avete sbagliato. C'era una volta un pezzo di legno.*

*Non era un legno di lusso, ma un semplice pezzo da catasta, di quelli che d'inverno si mettono nelle stufe e nei caminetti per accendere il fuoco e per riscaldare le stanze.*

*Non so come andasse, ma il fatto gli è che un bel giorno questo pezzo di legno capitò nella bottega di un vecchio falegname, il quale aveva nome maestr'Antonio, se non che tutti lo chiamavano maestro Ciliegia, per via della punta del suo naso, che era sempre lustra e paonazza, come una ciliegia matura.*

C. Collodi

*"Life exists in the universe only because the carbon atom possesses certain exceptional properties."*

Sir James Hopwood Jeans

<i>Indice</i>	<b>3</b>
<i>Abstract</i>	<b>9</b>
<i>Sommario</i>	<b>12</b>

## **Parte Teorica**

<b>Capitolo1</b>	
<b>Materiali Compositi</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Genericità</b>	<b>17</b>
1.1.1 Ruolo del Rinforzo	17
1.1.2 Ruolo della matrice	20
1.1.3 Leggerezza dei materiali compositi	21
1.1.4 Vantaggi dei materiali compositi	22
1.1.5 Integrazione dei processo di manifattura e di progettazione	23
<b>1.2 Tecniche per la fabbricazione di materiali compositi</b>	<b>27</b>
1.2.1 Infusione	27
1.2.2 Laminazione manuale	28
1.2.3 Resin Transfer Molding	31
1.2.4 Filament Winding	33
1.2.5 Il Ciclo di Cura	36
1.2.6 Viscosità e Cinetica di Cura di Resine Termoindurenti	37
1.2.7 Pressione Idrostatica e flusso della resina	38



## Capitolo 2

### Materiali Multifunzionali 40

#### 2.1 Nanocompositi 43

2.1.1 Nanocompositi zero-dimensionali:  
nanoparticelle 45

2.1.2 Nanocompositi bi-dimensionali:  
nanoparticelle lamellari 46

2.1.3 Nanocompositi mono-dimensionali:  
nanotubi e nanofibre 50

2.1.4 Proprietà Strutturali: meccanismi  
di rinforzo dei nanocompositi 52

-Pinning della cricca 52

- Deflessione della Cricca 53

- Immobilizzazione del Polimero 53

- Effetto plasticizzante dal distacco  
delle nanoparticelle 53

2.1.5 Proprietà non-strutturali 55

- Proprietà termo elettriche 55

- Sensori Basati su Nanotubi  
di Carbonio 58

- Proprietà ottiche 60

#### 2.2 Compositi Ibridi 61

2.2.1 Proprietà sensoristiche ed attuative 61

2.2.2 Materiali Piezoelettrici 62

2.2.3 Fibre ottiche 63

2.2.4 Leghe a memoria di forma 65

2.2.4 Recupero e Stoccaggio di Energia 66

2.2.5 Materiali Autoriparanti 67

## Capitolo 3

### Compositi Multiscala 70

#### 3.1 Metodi per la realizzazione di compositi multiscala 72

<b>3.2 Sistemi di dispersione dei nanomateriali nella matrice</b>	<b>74</b>
3.2.1 Ultraturrax	75
3.2.2 Ultrasonicazione	77
3.2.4 Calandratura	80
3.2.5 Estrusione	81
<b>3.3 Dispersione delle nanocariche sulle fibre</b>	<b>82</b>

## Parte Sperimentale 86

### Capitolo 4

#### Matrici Termoindurenti Caricate con Nanotubi di Carbonio 89

<b>4.1 Conducibilità elettrica in un polimero caricato con nanocariche conduttive.</b>	<b>90</b>
<b>4.2 Misura della conducibilità elettrica in corrente continua</b>	<b>91</b>
<b>4.3 Meccanismo della conducibilità elettrica nei polimeri caricati con nanotubi di Carbonio</b>	<b>93</b>
4.3.1 Fattori che influiscono sulla conducibilità elettrica	97
- Soglia di percolazione	97
- Interazione tra polimero e nanotubi	98
- Processo di fabbricazione	99
<b>4.4 Proprietà di piezoresistività</b>	<b>101</b>
<b>4.5 I Materiali</b>	<b>105</b>
<b>4.6 Carica della resina e valutazione della dispersione</b>	<b>108</b>
<b>4.7 Analisi microscopica della dispersione</b>	<b>111</b>
<b>4.8 Proprietà chimico-fisiche dei nanocompositi</b>	<b>114</b>
<b>4.9 Effetti chimici sulla Conducibilità Elettrica</b>	<b>117</b>
<b>4.10 Conducibilità elettrica della resina caricata</b>	<b>119</b>
<b>4.11 Analisi delle proprietà piezo-resistive</b>	<b>122</b>
<b>4.12 Obiettivi raggiunti</b>	<b>127</b>

## Capitolo 5

### Matrici Termoplastiche caricate con nanotubi di carbonio 128

<b>5.1 Casting con solvente</b>	<b>129</b>
<b>5.2 Estrusione</b>	<b>130</b>
<b>5.3 I Materiali</b>	<b>133</b>
5.3.1 Casting del Polivinil Acetato	133
5.3.2 Casting del Polistirene	135
5.3.3 Film di Polistirene mediante estrusione e pressa a piani caldi	137
<b>5.4 Valutazione della piezoresistività del Polistirene con il 5% di nanotubi</b>	<b>142</b>
<b>5.5 Proprietà di adesione del film di polistirene con una matrice epossidica</b>	<b>144</b>
<b>5.6 Resine fenossidiche: Grilon™</b>	<b>147</b>
5.6.1 Processo di Carica	148
5.6.2 Valutazione quantitativa della conducibilità elettrica dei film di Grilon™	151
5.6.3 Valutazione quantitativa dell'adesione del layer in Grilon: Short Beam Strength	152
5.6.4 Proprietà di piezoresistività del Grilon™ caricato al 5% ed al 10% di nanotubi	155
<b>5.7 Obiettivi raggiunti</b>	<b>161</b>

## Capitolo 6

### Processo di Integrazione di matrici nanocaricate in compositi fibro-rinforzati: realizzazione di compositi multiscala 162

<b>6.1 Confronto tra le tecniche di manifattura</b>	<b>164</b>
<b>6.2 Definizione di un processo di infusione possibile</b>	<b>164</b>
<b>6.3 Tentativo con la Liquid Infusion</b>	<b>165</b>
<b>6.4 Analisi microscopica</b>	<b>170</b>
6.4.1 Pannello con resina pura	170
6.4.2 Pannello con resina nanocaricata	170

<b>6.5 Messa a punto tecnica di infusione</b>	<b>172</b>
6.5.1 Analisi microscopica	173
<b>6.6 Caratterizzazione conducibilità elettrica trasversa</b>	<b>174</b>
<b>6.7 Realizzazione del Pannello Dimostratore</b>	<b>177</b>
6.7.1 I Materiali	178
<b>6.8 Verifica delle capacità di monitoraggio strutturale</b>	<b>182</b>
6.8.1 Setup Sperimentale	183
6.8.2 Test Elettromeccanici	184
<b>6.9 Realizzazione Pannello in Fibra di Carbonio con il film termoplastico</b>	<b>187</b>
<b>6.10 Realizzazione Pannello in Fibra di Vetro con il film termoplastico</b>	<b>189</b>
<b>6.11 Verifica Proprietà di Sensing Pannello in Carbonio</b>	<b>190</b>
<b>6.12 Verifica Proprietà di Sensing Pannello in Vetro</b>	<b>193</b>
<b>6.13 Obiettivi raggiunti</b>	<b>196</b>

## **Capitolo 7**

### **Compositi Autoriparanti**

<b>7.1 I Materiali</b>	<b>199</b>
<b>7.2 Verifica dell'efficienza del sistema di riparazione</b>	<b>202</b>
<b>7.3 Realizzazione di Pannelli fibrorinforzati in carbonio con microsfere autoriparanti</b>	<b>206</b>
<b>7.4 Realizzazione Pannelli per prove DCB ed impatto</b>	<b>209</b>
<b>7.5 Verifica delle proprietà di autoriparazione</b>	<b>214</b>
7.5.1 Prove Dual Cantilever Beam (DCB)	214
7.5.2 Prove ad Impatto	217
<b>7.6 Obiettivi raggiunti</b>	<b>219</b>

### **Conclusioni**

### **Conclusions**

<b>Appendice A</b>	<b>226</b>
<b>Pannello con Stringer in Composito Multiscala</b>	
<b>Appndice B</b>	<b>231</b>
<b>Sistema di deposizione robotizzato sperimentato con matrici nanocaricate</b>	
<b>Pubblicazioni ed Interventi a Congresso</b>	<b>236</b>
<b>Indice delle Figure</b>	<b>238</b>
<b>Indice delle Tabelle</b>	<b>245</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>246</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>258</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>259</b>

## ***Abstract***

*This work represents an structured formalization of the author's work developed during the last few years at the Italian Aerospace Research Centre as researcher in the laboratory of advanced materials first, and then in the laboratory of composite materials.*

*The main subject of this work is the developing of multiscale composites with inherent function of both structural nature, as the capability of self-healing, and non-structural as the health monitoring.*

*The functions we tried to improve in fiber-reinforced composite systems had been developed via nano-filled polymeric matrixes, loaded through carbon nanotubes for health monitoring; and through microcapsules for the self-healing system.*

*During the last two decades, the study of nano-filled polymeric systems has grown sensationally and it has seen the concentration of efforts of the majority of the scientific community that works on polymers, managing to define polymeric-based systems with brand-new and very promising functions, if used in traditional compositions.*

*Therefore, the natural goal of this interest, that has also intrigued the author, was using nano-loaded polymers as matrixes of fiber-reinforced composite materials, and studying how doable multiscale composites are.*

*Experimental activities have been conducted in three researching projects, all of them aiming to the developing of multiscale composites for the improvement of inherent functions.*

*In the first project, financed by the Italian Ministry of Education, Universities and Research (MIUR) and called “IMPRESA” “Impiego di **M**ateriali **P**olimerici e compositi per la **RE**alizzazione di **S**ensori integrati in dispositivi a basso costo in Applicazioni multisetoriali”, (Employment of Polymeric Materials and Composites for the Developing of Integrated Detectors in low-cost devices for Multisector Applications), has been developed from a commercial epoxy matrix loaded with carbon nanotubes a new electro-conductive material with a piezoresistive behavior and to use this kind of matrix in a fibre-reinforced*

*composite, in order to endow it with an integrated system that is able to detect tensional states of the material itself.*

*This idea has been transferred on thermoplastic materials thanks to a second project financed again by MIUR: “FUZI” “Sistemi polimerici con FUnZionalitàIntegrate”(Polymeric Systems with Integrated Functionalities). A thermoplastic film had been loaded with carbon nanotubes, and it resulted to be integrable in a fibre-reinforced composite and able to be used as strain sensor thanks to the electric piezoresistive propriety that this kind of material shows.*

*Last but not least, thanks to the work of the European project IASS” “Improving the Aircraft Safety by Self healing structure and protecting nanofillers”, problems related to the possibility of integrating microcapsules containing a repairing agent, inside a fibre-reinforced composite, have been tackled in order to improve the self-healing function.*

*Using nanoloaded matrixes in fibre-reinforced composites presents some technical difficulties that come on top of the several problems we face during the ordinary creation of a composite material.*

*The experience described in this work shows the results obtained in the development of multiscale composites with capabilities of structural monitoring and self repairing by means of nanocharged matrices, highlighting the difficulties incurred during the manufacturing of that prototypes which demonstrates the potential of being used as intelligent systems.*

*The work is divided in two parts: the first one is strictly theoretical and aims at describing the scientific context and the state of the thematic art; the second one has an experimental nature that is oriented to show bonds between researching and development, following a chronological course in order to make clear the development of multiscale composite prototypes, whose inherent functions of health monitoring and self-healing have been tested.*

*In the first chapter, main features of composites are defined, as well as the most common ways for their creation.*

*In the second chapter, the idea of composite material is extended to nanocomposites and to hybrid composites, like systems that are able to work with new functions in so-called “intelligent” materials.*

*The third chapter shows the possibility of combining nanocomposites and hybrid composites in fibre-reinforced systems, in order to get multiscale composites with inherent intelligent functions.*

*The experimental part starts with the fourth chapter, that describes the development of an epoxy matrix made piezoresistive through the dispersion of carbon nanotubes.*

*The fifth chapter shows the development of the piezoresistive function in a thermoplastic polymer made of phenoxy resins .*

*The sixth chapter describes the integration of two different polymeric systems, loaded with nanotubes, as functional matrixes in multiscale composites systems that have the ability of monitoring a tensional state.*

*At last, the seventh chapter discusses about carbon fibre-reinforced composites with the ability of self-healing gave by microcapsules system dispersed into the matrix of the composite itself.*

*Ruggero Volponi*



## **Sommario**

*Il presente lavoro di tesi rappresenta la formalizzazione organica del lavoro che l'autore ha svolto negli ultimi anni presso il Centro Italiano Ricerche Aerospaziali come ricercatore nel laboratorio di materiali avanzati prima e in quello di prototipazione dei materiali compositi successivamente.*

*L'oggetto principale del lavoro di tesi è stato lo sviluppo di materiali compositi multiscala con funzioni intrinseche sia di natura strutturale, quale la capacità di autoriparazione (self-healing), che non strutturale come il monitoraggio strutturale (health monitoring).*

*Le funzionalità che si è cercato di implementare in sistemi compositi fibrorinforzati sono state sviluppate attraverso matrici polimeriche nanocaricate con nanotubi di carbonio per la funzionalità del monitoraggio strutturale, e con microcapsule per il sistema di autoriparazione.*

*Nelle ultime due decadi lo studio di sistemi polimerici nanocaricati ha avuto uno sviluppo dirompente, ed ha visto la concentrazione degli sforzi di gran parte della comunità scientifica che si occupa di polimeri, arrivando a definire sistemi a base polimerica con funzionalità del tutto nuove e molto promettenti se applicati nei compositi tradizionali.*

*Pertanto la naturale obiettivo di tale interesse, che ha coinvolto anche l'autore, è stato quello di utilizzare i polimeri nanocaricati come matrici in materiali compositi fibrorinforzati, e quindi di studiare la fattibilità di compositi multiscala.*

*Le attività sperimentali sono state svolte nell'ambito di ben tre progetti di ricerca aventi tutti lo scopo di sviluppare sistemi compositi multi scalari per l'implementazione di funzionalità intrinseche.*

*Nel primo progetto finanziato dal MIUR **“IMPRESA”** “**Impiego di Materiali Polimerici e compositi per la REalizzazione di Sensori integrati in dispositivi a basso costo in Applicazioni multisetoriali**”, sono state sviluppate matrici epossidiche caricate con nanotubi di carbonio al fine di sfruttarne la loro nuova natura di materiale elettroconduttivo con comportamento piezoresistivo e di usare tale tipo di matrice all'interno di un composito fibrorinforzato e dotarlo pertanto di un sistema intrinseco capace di rilevare gli stati tensionali del materiale.*

*E' stato possibile trasferire tale idea ai materiali termoplastici, grazie al secondo progetto sempre finanziato dal MIUR: "FUZI" "Sistemi polimerici con FUnZionalitàIntegrate" è stato realizzato un film termoplastico caricato con natubi di carbonio, che è risultato essere integrabile in un composito fibrorinforzato e di essere utilizzato come sensore di strain grazie alla proprietà di piezoresistività elettrica che anche tale materiale manifesta.*

*Infine grazie alle attività del progetto europeo IASS "Improving the Aircraft Safety by Self healing structure and protecting nanofillers", sono state affrontate le problematiche relative alla possibilità di integrare microcapsule contenenti un agente riparante, all'interno di un composito fibrorinforzato, al fine di implementare la funzionalità di self-healing.*

*L'utilizzo di matrici nanocaricate in compositi fibrorinforzati presenta una serie di difficoltà tecniche che si aggiungono alle già numerose criticità che si hanno nella manifattura usuale di un materiale composito.*

*L'esperienza descritta nel presente lavoro mette in luce i risultati ottenuti nella realizzazione di sistemi multiscalari con capacità di monitoraggio strutturale e di autoriparazione mediante matrici nanocaricate evidenziandone le difficoltà incontrate nella fase di realizzazione, ma soprattutto grazie ai prototipi realizzati se ne dimostra le potenzialità nell'essere usati come sistemi intelligenti.*

*Il lavoro presentato si articola in due parti, la prima strettamente teorica finalizzata a descrivere il contesto scientifico e lo stato dell'arte della tematica, ed una seconda parte di natura sperimentale tesa a relazionare le attività di ricerca e sviluppo secondo un percorso narrativo per lo più cronologico, funzionale alla comprensione dello sviluppo dei prototipi dei compositi multiscala le cui funzionalità intrinseche di monitoraggio strutturale e di self-healing sono state alla fine testate.*

*Nel primo capitolo vengono definite le caratteristiche principali dei materiali compositi e i sistemi più usuali di realizzazione.*

*Nel secondo capitolo viene esteso il concetto di materiale composito ai nanocompositi ed ai compositi ibridi, come sistemi capaci di agire con nuove funzionalità in materiali che possono così definirsi "intelligenti".*

*Il terzo capitolo descrive la possibilità di coniugare nanocompositi e compositi ibridi in sistemi fibrorinforzati al fine di avere compositi multiscala con funzionalità intelligenti intrinseche.*

*La parte sperimentale inizia con il quarto capitolo in cui si descrive lo sviluppo di una matrice epossidica resa piezoresistiva attraverso la dispersione di nanotubi di carbonio.*

*Nel quinto capitolo la funzionalità di piezoresistività viene sviluppata in un polimero termoplastico basato su resine fenossidiche, quindi compatibili con le matrici epossidiche*

*Il sesto capitolo descrive l'integrazione dei due differenti sistemi polimerici caricati con nanotubi di carbonio come matrici funzionali in sistemi compositi multiscala aventi così la capacità di monitorare uno stato tensionale.*

*Infine nel settimo capitolo vengono sviluppati compositi fibrorinforzati in carbonio con la funzionalità di autoriparazione grazie alla dispersione nella matrice del composito di microcapsule contenenti un agente riparante*

*Ruggero Volponi*

## **Parte Teorica**

# Capitolo 1

## Materiali Compositi

Andando a ritroso nella storia, è possibile notare come ogni grande rivoluzione tecnico scientifica si verifica in concomitanza con una radicale trasformazione nel campo della scienza dei materiali. Tale correlazione è evidente già dall'invenzione del processo di fusione e colatura dei metalli messo a punto nell'età del bronzo, evento che rappresenta un punto di svolta nello sviluppo della storia dell'umanità. Per la prima volta l'uomo è capace di produrre utensili "ingegnerizzati", senza dover più cercare l'attrezzo che "meglio si adatta all'uso".

Da tale momento l'evoluzione dei materiali e dei processi di realizzazione degli strumenti subisce un'evoluzione esponenziale non solo per le conoscenze tecniche, ma anche per quelle dei requisiti richiesti ai materiali.

Con l'avvento dell'era dell'Information Technology, ovvero dalla metà del ventesimo secolo, la scienza dei materiali è stata ampiamente coinvolta in questo vertiginoso arricchimento, anche se sono stati altri settori come quelli delle telecomunicazioni e del design ad aver avuto maggiore visibilità.

E' evidente che la tecnologia del composito oggi gioca un ruolo determinante per l'ingegneria in tutti quei settori che usano i metalli per la produzione di strutture soggette alla sempre maggiore esigenza di resistenza e di riduzione del peso. Con i materiali compositi è appunto possibile definire proprietà tailorizzate in relazione alla funzione del singolo manufatto, per una specifica applicazione in grado di massimizzare l'intero processo di ingegnerizzazione.

Un materiale composito viene definito come la combinazione di due o più componenti, matrice e fibre, che differiscono nella forma o nella costituzione, la cui unione sinergica non determina una loro fusione, perché essi restano singolarmente identificabili, ma produce un nuovo materiale con qualità migliori rispetto a quelle possedute singolarmente da ognuno di essi.

Queste caratteristiche nuove sono dovute ad un'ulteriore fase, detta interfase, che si crea dall'interfaccia dei due materiali.

## 1.1 Genericità

I compositi strutturali dunque sono sistemi bi-fase basati sulla presenza di molteplici fibre che agiscono da rinforzo all'interno di una matrice che opera come legante e determina la forma del campione.

Pertanto per analizzare più dettagliatamente le proprietà meccaniche di un composito e capire da dove esse vengono fuori è importante esaminare il ruolo che ciascun componente esercita all'interno di una struttura in composito e di come tale interagisce con gli altri.

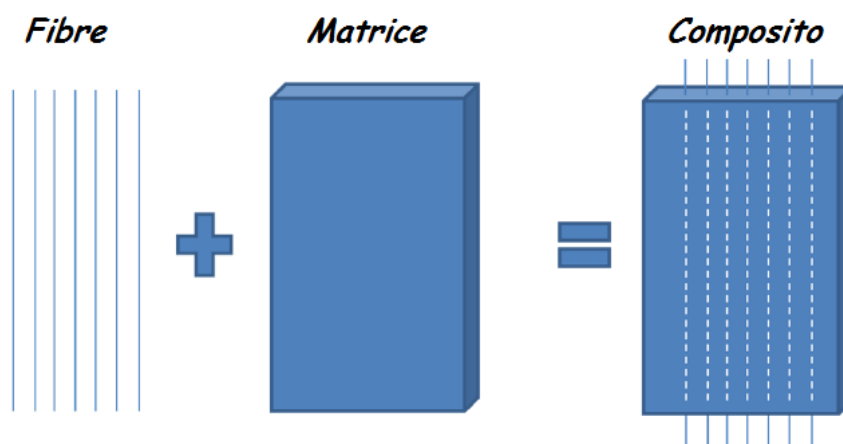


Figura 1 Schema materiale composito

### 1.1.1 Ruolo del Rinforzo

Si definisce rinforzo o carica la fase discontinua dispersa all'interno della matrice.

Le sue specifiche funzioni sono:

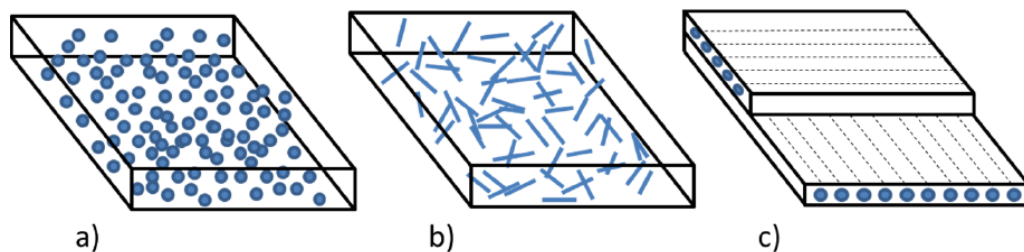
*Sopportare la maggior parte del carico:* in un composito strutturale infatti le fibre sostengono dal 70 al 90% del carico.

*Conferire resistenza, rigidità, e stabilità* termica a tutte le altre caratteristiche strutturali del composito.

*Determinare le caratteristiche termo-elettriche del materiale,* a seconda della tipologia di fibra usata e della sua natura intrinseca di isolante o di conduttore.

I principali materiali usati come rinforzo sono:

- Fibre di vetro
- Fibre di carbonio
- Fibre ceramiche
- Fibre aramidiche (es Kevlar)
- Fibre minerali (es basalto)



**Figura 2 Materiali compositi con differenti tipologie di rinforzo**

A seconda della loro geometria i rinforzi si possono distinguere in:

- *Compositi particellari*, come ad esempio l'allumina. L'efficacia di tale tipologia di rinforzo dipende molto dalle proprietà del rinforzo stesso. Così ad esempio, particelle duttili e con una buona resilienza sono spesso utilizzate in matrici fragili per aumentare la tenacità e la deformabilità. Viceversa, quando si vuole ridurre la duttilità della matrice aumentandone anche la resistenza, vengono utilizzate particelle con una elevata rigidità e resistenza come avviene nell'alluminio con particelle di l'ossido di alluminio ( $Al_2O_3$ ).

I compositi particellari presentano il più delle volte un comportamento isotropico.

- *Compositi con fibre* Il tipico esempio sono i polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRP).

Questi compositi hanno un largo uso grazie alle loro eccellenti qualità meccaniche ed al loro peso ridotto. Molti sono i materiali in uso quotidianamente che vengono considerati fragili e di scarsa resistenza meccanica, ma che se ridotti in fibre

presentano proprietà meccaniche inaspettate. E' il caso del vetro, che ha un modulo di 170 MPa quando è in un formato massivo, ma che può raggiungere anche i 3500 MPa quando viene trasformato in fibre sottilissime con diametri inferiori ai 100  $\mu\text{m}$ . Lo stesso comportamento si può osservare in altri materiali come la grafite ed il carbonio.

Nel caso del carbonio, quando viene reso in forma di fibra, gli atomi si legano l'un l'altro a catena in maniera da formare strutture allineate costituite da macroscopici cristalli responsabili delle loro elevate proprietà meccaniche.

Va sottolineato che le tali fibre, pur avendo uno straordinario comportamento sia in termini resistenza che di elasticità, quando sono sottoposte a trazione mostrano una scarsa capacità di supportare carichi a compressione. In tal caso il ruolo della matrice diventa determinante in quanto garantisce una distribuzione uniforme del carico con la possibilità di sfruttare tutta la resistenza delle fibre in maniera sinergica.

A seconda delle dimensioni, le fibre si possono catalogare in:

*Fibre corte.* Caratterizzate da un diametro di 1-10 $\mu\text{m}$ , e da un rapporto lunghezza-diametro di 10-100, possono essere distribuite all'interno della matrice con un'orientazione casuale o definita.

Quando le fibre sono distribuite in maniera randomica, il composito è isotropo, mentre quando sono distribuite in maniera definita il composito può presentare, relativamente alle caratteristiche meccaniche, anisotropia o ortotropia.

*Fibre lunghe ed orientate.* Tale tipologia di composito è caratterizzata dall'avere delle ottime proprietà meccaniche nella direzione delle fibre, mentre nelle altre direzioni le proprietà del composito sono notevolmente determinate da quelle della matrice.

Un tipico esempio di tale tipologia di composito lo si ritrova anche in natura: il legno. Esso può essere considerato un sistema ad elevata capacità di sopportazione delle trazioni esercitate dai carichi posizionati nella direzione in cui le fibre di cellulosa sono tenute insieme dalla lignina.



Le fibre che vengono utilizzate nei più diffusi compositi hanno una elevata resistenza e sono fatte di vetro, carbonio o kevlar e vengono combinate con matrici polimeriche dotate di una buona duttilità.

*Laminati.* La presenza di fibre lunghe orientate può determinare un'elevata anisotropia del composito. Per ridurre questo effetto le fibre lunghe sono distribuite in lamine e orientate in più direzioni per ottenere un composito isotropo.

Uno dei più frequenti problemi che si manifesta in tale tipologia di compositi è il fenomeno della delaminazione che consiste nella separazione di uno o più strati di fibre solitamente determinata dalla presenza di un microscopico difetto di struttura che si propaga lungo una particolare direzione all'interno del materiale.

La frattura, può aver luogo tra due diversi piani di distribuzione delle fibre o perpendicolarmente ad essi: ciò dipende da come le fibre possono più o meno facilmente essere staccate dalla matrice (pull-out).

*Sandwich.* Sono ottenuti frapponendo una struttura a nido d'ape o a spugna tra diversi pannelli realizzati con dei laminati, ottenendo una configurazione che combina una buona rigidezza con una elevata leggerezza. [1]

### **1.1.2 Ruolo della matrice**

La matrice è una fase omogenea del sistema composito che provvede a diverse fondamentali funzioni.

Le più importanti possono essere così riassunte:

- Mantenere compatte le fibre e provvedere al trasferimento del carico ad esse.
- Determinare la forma della struttura in composito e dare ad essa consistenza.
- Isolare il rinforzo e consentire anche in presenza di una delaminazione o di una cricca, che ciascuna fibra continui a lavorare in maniera indipendente.
- Determinare la finitura superficiale del pezzo.
- Proteggere il rinforzo dagli agenti chimici esterni e da eventuali danni meccanici.

I modi di frattura di un composito dipendono fortemente dalla natura chimica della matrice, così come dalla sua compatibilità con gli altri componenti che formano una struttura.

Di solito le matrici sono a base di materiali polimerici poiché questi garantiscono una bassa densità e una buona resilienza sebbene le loro proprietà meccaniche siano fortemente vincolate alla temperatura d'esercizio.

Diverse sono le classi di materiali principalmente utilizzati come matrice, a seconda dei requisiti del prodotto finale:

- Polimeriche (sia termoplastici come Nylon o ABS, che termoindurenti come resine epossidiche o poliesteri)
- Metalliche (Alluminio o titanio e loro leghe)
- Ceramiche (Carburo di Silicio o Allumina)

### 1.1.3 Leggerezza dei materiali compositi

Per quanto concerne le proprietà meccaniche i materiali compositi presentano diversi vantaggi rispetto ai metalli anche in relazione al loro peso. Infatti considerando un provino di lunghezza  $L$ , di sezione  $A$ , e modulo di Young  $E$ , sottoposto ad un carico  $P$  che produce una deformazione lungo la sua lunghezza si ha:

$$u = \frac{PL}{AE} \quad (1.1)$$

la massa  $m$  del provino, può essere espressa come  $m=\rho AL$ , con  $\rho$  la sua densità, si può riscrivere la precedente equazione in:

$$m = \frac{PL^2}{u} \frac{1}{E/\rho} \quad (1.2)$$

Da questa equazione si può vedere che per un fissato carico e per la medesima deformazione il materiale caratterizzato dal valore del rapporto  $(E / \rho)$  maggiore, risulterà essere il più leggero, pertanto più performante.

Pertanto per valutare i vantaggi in termini di proprietà meccaniche di un materiale bisogna tener conto di due suoi differenti parametri costitutivi:

Il rapporto ( $E/\rho$ ) (definito modulo specifico)

Il rapporto ( $\sigma_{ult}/\rho$ ) tra la rigidità del materiale e la sua densità (definita pertanto rigidità specifica)

Il grande vantaggio nell'uso dei materiali compositi è dato nell'elevato valore di entrambi tali parametri. Ad esempio in un classico composito in fibra di carbonio con matrice epossidica, la rigidità è simile a quella dell'acciaio, mentre quella specifica è circa tre volte maggiore.

#### **1.1.4 Vantaggi dei materiali compositi**

Negli ultimi trent'anni c'è stata una grande diffusione dell'utilizzo dei materiali compositi per la creazione di parti strutturali per le quali il peso e la performance meccanica gareggiano in un gioco contrastante.

I vantaggi apportati dall'uso dei materiali compositi si possono riassumere in:

*Leggerezza.* Come visto precedentemente è possibile realizzare un manufatto in composito con proprietà meccaniche simili a quelle ottenute usando del metallo (in termini di resistenza e rigidità), ma con una riduzione del peso. Tale vantaggio può essere trasferito nel settore dei trasporti in termini di riduzione dei consumi e di carburante e quindi dei costi di esercizio e delle emissioni inquinanti.

*Resistenza alla fatica.* Se comparati con metalli quali acciaio o leghe d'alluminio i compositi sono caratterizzati da una elevata resistenza alla fatica che raggiunge finanche il 90% contro il 50% dei metalli

*Resistenza alla corrosione.* Il fenomeno della corrosione si manifesta nei metalli quando essi vengono a contatto con l'aria o l'acqua. Pertanto, al fine di prevenirla, occorre fare ricorso a speciali trattamenti superficiali che possono però avere effetti su altre proprietà del materiale. Nei compositi invece la superficie esterna in quanto già polimerica non necessita di trattamenti per garantire un'elevata resistenza agli attacchi chimici esterni.

*Flessibilità nella progettazione.* Grazie alla riduzione dell'espansione termica che si riesce ad ottenere nei materiali compositi rispetto ai metalli, si possono realizzare strutture con una maggiore stabilità dimensionale. Pertanto si possono realizzare parti complesse, anche con larghe curvature, senza dover ricorrere all'assemblaggio di più pezzi.

*Multifunzionalità.* La possibilità di definire e controllare tutti i componenti che formano un materiale composito, offre l'occasione di aggiungere al sistema ulteriori e differenti capacità; sia strutturali che non. Infatti si possono modificare le proprietà meccaniche, termiche, elettriche di ciascun elemento del composito sia mediante l'aggiunta di ulteriori particolari materiali, sia attraverso specifici trattamenti chimico-fisici. Pertanto il nuovo comportamento acquisito da uno o più elementi del composito possono essere sfruttati anche in maniera sinergica con quello degli altri materiali per implementare nuove funzionalità del composito stesso.

### **1.1.5 Integrazione dei processo di manifattura e di progettazione**

Nel processo usuale di produzione di una parte da realizzarsi in metallo si seleziona il metallo stesso confrontandone i requisiti strutturali con quelli della parte che si vuole realizzare.

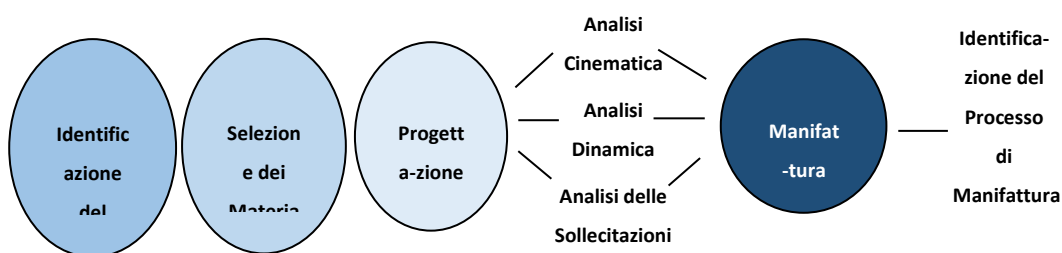
Successivamente si procede all'individuazione della tecnica corretta di manifattura sempre a seconda del materiale scelto.

Nel caso dell'uso del composito invece, specialmente per una parte strutturale, il processo di realizzazione deve essere costantemente ridefinito ed innovato in quanto la selezione del materiale e l'identificazione della tecnica di manifattura necessitano di integrazione continua.

Questi due differenti modi di procedere si spiegano con la costituzione del materiale composito, nel quale la micro-struttura dello stesso viene determinata dal processo di manifattura. Così, ad esempio, nell'uso di un metallo e partendo dal suo stato monolitico, la tecnica di manifattura può avere effetti solo su alcune specifiche proprietà finali del manufatto come l'elasticità o la rigidità.

Per un manufatto in carbonio la maggior parte delle proprietà sono determinate dal processo di manifattura: infatti è attraverso di essa che vengono definiti il rapporto fibra matrice, la distribuzione spaziale, l'orientazione delle fibre, la sequenza di laminazione e infine anche la forma che si va a produrre da essa definita sia geometricamente, che strutturalmente.

Nello schema seguente vengono illustrate le fasi dell'intero processo finalizzato alla realizzazione di una parte meccanica in metallo. Si può subito distinguere come le fasi di progettazione e di manifattura siano divise ed organizzate in maniera sequenziale.

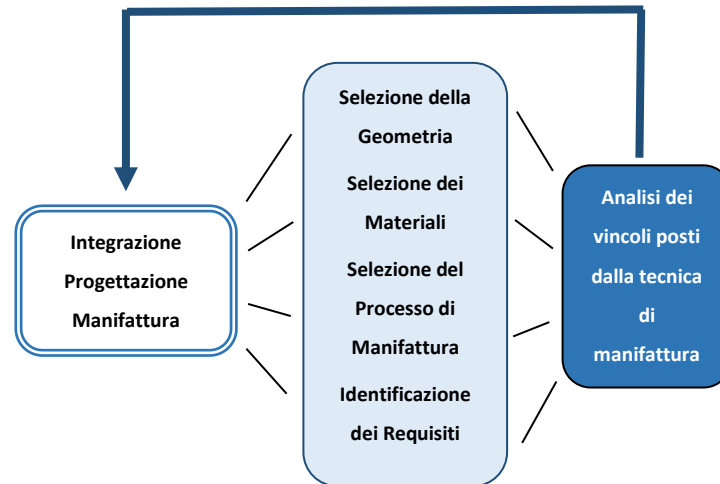


**Figura 3 Schema del processo di realizzazione di un manufatto classico**

La fase di progettazione si articola in 3 differenti ambiti finalizzati ad ottenere la massima varietà di informazioni, nonché le specifiche richieste per una corretta realizzazione del pezzo. Più dettagliatamente, attraverso le analisi cinematiche e dinamiche si possono valutare le velocità, le accelerazioni e le forze che agiscono sul pezzo, mentre attraverso l'analisi delle sollecitazioni si ha informazioni sul comportamento sugli sforzi e le conseguenti deformazioni anche nel campo temporale, oltre che spaziale.

E' nell'ultima fase che viene individuato la tecnica per la manifattura del prodotto finale. Trattandosi di tecniche che operano su di un blocco monolitico il processo ovviamente potrà incidere modificandole alcune proprietà del materiale, come ad esempio la struttura e la dimensione dei grani metallici, ma tali parametri possono essere facilmente controllati e comunque non ne cambiano la natura intrinseca del materiale.

Lo schema di realizzazione di un manufatto in composito invece è diverso dal precedente e può essere espresso come:



**Figura 4** Processo progettazione manifattura manufatto in composito

In questo caso le fasi di progettazione e di manifattura sono integrate attraverso un processo iterativo continuo che comprende la definizione della geometria, la selezione del processo di realizzazione e la scelta dei materiali, in modo da soddisfare i requisiti richiesti per la struttura finale.

Alla fine di tale processo iterativo è necessaria un'analisi comparativa tra i requisiti ed i limiti imposti dalla tecnica di manifattura, iniziando dalle geometrie possibili che a loro volta definiscono le caratteristiche microstrutturali del composito stesso. Un tipico esempio di tale dinamica è dato dalla scelta o meno di usare fibre continue per la realizzazione di una struttura in composito.

Precedentemente è stato illustrato come la lunghezza delle fibre di rinforzo definisce il comportamento finale del pezzo in composito che si vuole realizzare poiché ne determina la distribuzione dei carichi che la struttura può sopportare.

Le varie tecniche di realizzazione a loro volta differiscono a seconda del tipo di fibra di rinforzo che viene usato. Cosicché processi come la laminazione o la pressoformatura sono utilizzabili con fibre discontinue, nel caso di fibre continue invece sono necessarie tecniche completamente diverse come la poltrusione o il filament-winding. Tali tecniche determinano a loro volta delle geometrie possibili ed altre non realizzabili, così ad esempio la tecnica del filament-winding permette la

realizzazione di pezzi assial-simmetrici, mentre con la presso-formatura non sono realizzabili strutture cave, perciò tale scelta determina alla fine anche le proprietà meccaniche del prodotto in composito [1].

## 1.2 Tecniche per la fabbricazione di materiali compositi

Per la realizzazione di un materiale composito si fa ricorso a diverse tecniche di manifattura, che si differenziano a seconda dei materiali che si usano, della forma del manufatto da realizzare ed anche dalla quantità di pezzi che si intende produrre. Si possono distinguere processi in cui la manualità è massima; come nel caso della laminazione manuale o dell'infusione e processi adatti ad una produzione più seriale come nel caso della tecnica a stampo chiuso denominata *resintransfermolding* o il *filament winding*.

Di seguito vengono illustrate con maggiori dettagli le tecniche più usuali.

### 1.2.1 Infusione

La tecnica RLI (Resin Liquid Infusion) è una tecnologia a stampo chiuso, per la realizzazione di elementi in materiale composito, che grazie ad una depressione imposta all'interno della preforma in formato fibroso consente l'impregnazione della stessa con una resina in forma liquida. Tali caratteristiche comportano una riduzione del contatto dell'operatore con la resina allo stato liquido e con tutti i suoi componenti volatili emessi durante la messa in opera.

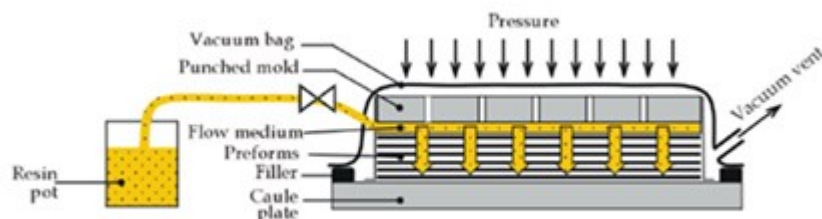


Figura 5 Schema Liquid Infusion

Le attrezzature usate nel RLI sono:

- semistampo rigido;
- pompa per il vuoto;
- sacco;
- sistema di distribuzione della resina.



La scelta del materiale per lo stampo è dettata da criteri economici, quali il costo e la vita utile dello stesso e da valutazioni tecniche, quali la correttezza geometrica, la finitura superficiale e la temperatura di esercizio.

Il sistema per creare il vuoto è costituito da una pompa e da una valvola di controllo associata ad un manometro per regolare le condizioni di vuoto che dovrà essere controllato in continuazione e questo non solo per verificare la tenuta delle guarnizioni, e quindi che non vi siano flussi d'aria nella cavità, ma anche per non raggiungere elevate percentuali di vuoto oltrepassate le quali, si potrebbe avere il passaggio da liquido a vapore per alcune sostanze.

Infine, tra lo stampo e la pompa per il vuoto, andrà installato un serbatoio di raccolta della resina in eccesso proveniente dallo stampo, per evitare che questa possa disturbare il funzionamento della pompa.

I sacchi utilizzati nel RLI sono essenzialmente di quattro tipi: in nylon, in polypropilene, in gomma siliconica ed in polyetilene a bassa densità. Le proprietà, in base alle quali si giudicano i vari tipi, sono a rigidità, la resistenza ai solventi e la resistenza ai picchi esotermici delle resine. Il distributore è elemento che consente di aumentare l'uniformità del processo di impregnazione e di ridurre i tempi di lavorazione.

### 1.2.2 Laminazione manuale

Il processo di produzione di un manufatto mediante la laminazione manuale (handlay-up) prevede l'uso del tessuto preimpregnato.

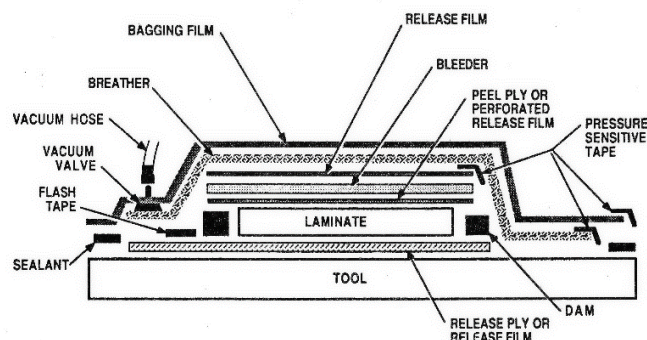


Figura 6 Schema processo realizzazione di un composito con materiale preimpregnato

Si inizia stendendo il preimpregnato sull'attrezzo che dà la forma al pezzo finale.

L'attrezzo è usualmente realizzato in metallo come alluminio, acciaio, o invar, alcune volte può essere anche in materiale composito.

Si utilizzano anche degli spessori che posti attorno al perimetro del manufatto controllano ed aiutano il deflusso degli eccessi di resina.

Sul prepreg solitamente viene posto un release film che ne agevola la rimozione finale.

Quando si prevede che il laminato debba perdere parte della resina si mette un tessuto assorbente detto bleeder che imbeve tale eccessi.

Sopra tale tessuto viene posta una caulplate che ha la funzione di migliorare la finitura superficiale e di distribuire la pressione dell'autoclave.

Dopo di che vengono stesi il breather ed il sacco finale, che esercita una forza di compattazione grazie al gradiente di pressione che c'è tra il vuoto fatto dentro il sacco e la pressione che c'è all'interno dell'autoclave.

La combinazione di come è stato realizzato il sacco, la geometria del pezzo, i materiali utilizzati, determinano il modo di trasferimento del calore, del flusso della resina quindi della riuscita finale del pezzo.

Il degasaggio del laminato è un'operazione finalizzata alla rimozione dell'aria intrappolata durante la fase di laminazione del composito.

Usualmente tale operazione prevede che dopo aver steso dai 3 ai 5 strati, il composito venga posto sottovuoto per circa 10-15 min, magari aumentando la temperatura rispetto a quella ambiente.

Va da sé che tale procedura dilata notevolmente i tempi di produzione di un composito.

Tra i preimpregnati si possono distinguere tre grandi categorie:

- ✓ prepreg unidirezionali (TOW e TAPE)
- ✓ prepreg realizzati per tessitura di fibre (FABRIC)

I preimpregnati unidirezionali sono utilizzati su larga scala per la produzione di componenti ad alte prestazioni grazie alle ottime caratteristiche strutturali che presentano.

### ***Trattamento del preimpregnato:***

- ✓ Deve essere tenuto in frigorifero a -18°C (in questo modo è garantita una vita di 6 mesi).
- ✓ Dopo 6 mesi il materiale è considerato scaduto e può essere utilizzato ancora per un certo tempo solo se una serie di prove dimostra che non si è verificato un decadimento delle sue caratteristiche. Altrimenti va declassato (magari usato per interni).
- ✓ Per polimerizzare necessita di somministrazione di calore e di pressione (è impiegato regolarmente nei processi di laminazione ed autoclave).

### ***Caratteristiche dei preimpregnati***

- ✓ Dimensioni.
- ✓ Tipo di resina e di fibra.
- ✓ Disposizione delle fibre.
- ✓ Gel time: rappresenta il tempo necessario affinché il materiale gelifichi ad una fissata temperatura.
- ✓ Tacklevel (“appiccicosità”): è la capacità di adesione del preimpregnato; dipende dall’invecchiamento della resina e dal rapporto resina/fibre.
- ✓ Drapeability (“formabilità”): è la capacità di adattarsi a forme complesse; dipende dall’invecchiamento della resina, dal rapporto resina/fibre, dal tipo di tessuto.
- ✓ Viscosità della resina: è una misura della capacità della resina di fluire per effetto della pressione applicata nel ciclo di cura e della temperatura; è misurata a temperatura costante.
- ✓ Contenuto di resina: è dato dal contenuto atteso e dall’eccesso di resina eliminato durante la cura per favorire l’espulsione di aria e volatili (tracce di solvente, monomeri o altri additivi di basso peso molecolare).

### ***L’uso del preimpregnato consente:***

- ✓ Buona riproducibilità in produzione.
- ✓ Costanza della quantità di resina del laminato.
- ✓ Costanza del rapporto resina/indurente.
- ✓ Costanza dello spessore del laminato.
- ✓ Facilità di stratificazione di laminati con forme complesse e diverse

orientazioni delle fibre.

- ✓ Pulizia e igiene dell'ambiente di lavoro.

### 1.2.3 Resin Transfer Molding

Il processo R.T.M. (Resin Transfer molding) è senza dubbio uno dei processi più attrattivi ed efficienti per la produzione di materiali compositi a matrice polimerica ad alte prestazioni ed a bassi costi di manifattura.

Il processo consiste nell'iniezione di una resina polimerica termoindurente all'interno di uno stampo in cui sia stata precedentemente disposta una preforma di fibre pre-assemblata, a partire da fibre secche, in tessuti di differente geometria e complessità; seguono poi la cura della resina e la rimozione del pezzo dallo stampo. Il processo è schematicamente illustrato in figura.

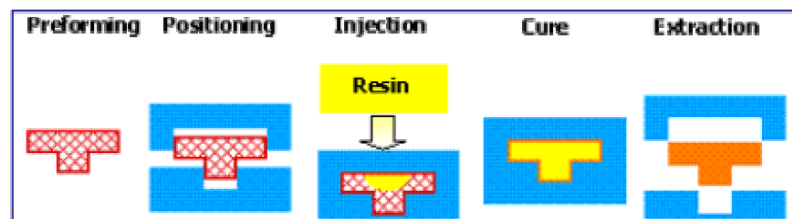


Figura 7 Fasi processo RTM

La scelta del materiale costituente le fibre e della geometria con cui queste vengono tessute incide fortemente sulle proprietà del pezzo finito (in particolare su quelle meccaniche) nonché sui costi del prodotto.

La geometria della preforma determina il valore di un parametro di notevole importanza: la permeabilità, cui è strettamente legato il tempo di infiltrazione.

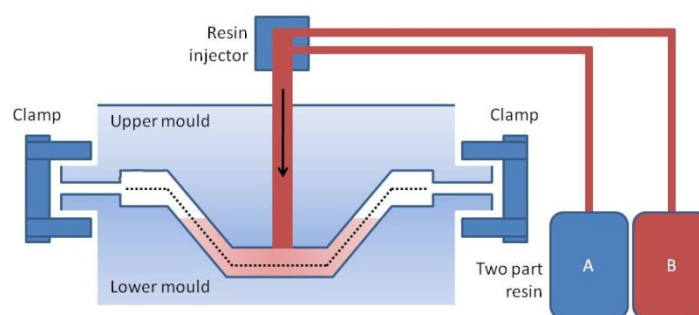
L'orientazione delle fibre e la geometria della preforma influenzano sia le proprietà del materiale finito che i parametri del processo stesso. Per ottenere un prodotto finito di alta qualità, è necessaria una totale impregnazione della preforma da parte della resina. La facilità con la quale la resina fluisce nella preforma e, come conseguenza, il tempo di processo sono fortemente determinati dall'orientazione e dalla compattazione delle fibre.

Inoltre, alle fibre è richiesto di possedere buone doti di maneggevolezza per poter essere facilmente tagliate, arrangiate e disposte nella cavità dello stampo.

Diversi tipi di resine si utilizzano per processi RTM: poliestere, viniliche, vinil-estere, poliuretaniche, epossidiche, fenoliche e altre. Generalmente nell'industria automobilistica e nelle infrastrutture si utilizzano resine economiche e poco performanti, mentre resine più performanti sono utilizzate per applicazioni aeronautiche e militari. Per assicurare buone condizioni di processo e alte proprietà finali dei prodotti finali, la resina dovrebbe soddisfare i seguenti requisiti:

- ✓ Bassa viscosità (50-500 cps);
- ✓ Adesione con le fibre;
- ✓ Bassa volatilità;
- ✓ Rapida gelazione;
- ✓ Resistenza agli agenti esterni;
- ✓ Tenacità e resistenza;

Le resine utilizzate sono essenzialmente caratterizzate da una bassa viscosità (50-500 cps) in modo da non indurre spostamenti della preforma durante la fase di riempimento; ovviamente il valore di viscosità deve essere comunque tale da garantire la perfetta impregnazione delle fibre secche. Prima dell'iniezione, la resina viene miscelata con il catalizzatore in un sistema statico o dinamico.



**Figura 8 Schema processo RTM**

Le caratteristiche costruttive dello stampo rappresentano un altro aspetto di notevole importanza. Lo stampo va progettato in base alle caratteristiche del prodotto finito, al livello di produzione annuale, costo e durata prevista. La forma e

le dimensioni dello stampo dipendono dai pezzi che si vogliono realizzare oltre che dalle seguenti specifiche:

- ✓ Porte di iniezione;
- ✓ Porte di aerazione;
- ✓ Guarnizioni di chiusura di stampo e controstampo;
- ✓ Sistema di riscaldamento e raffreddamento;

La qualità del prodotto finale dipende dalla corretta definizione dello stampo e delle sue parti, che sono progettate ed ottimizzate per il comportamento chemo-reologico della resina e per la permeabilità della preforma. Un altro parametro cruciale è la scelta del materiale che influenza i costi, la durata dello stampo, la qualità superficiale e i fenomeni di trasporto di calore durante il ciclo di manifattura. Infatti, la conducibilità e l'inerzia termica determinano la velocità di riscaldamento della resina e, di conseguenza, l'attivazione della reazione di cura; mentre l'espansione termica dello stampo controlla il restringimento e le caratteristiche finali del pezzo. I materiali più comunemente usati sono: acciaio, alluminio, vetro e plastiche epossidiche.

Si possono utilizzare diverse tecniche di riscaldamento dello stampo:

- ✓ Riscaldamento in pressa, lo stampo è posizionato tra i due piatti riscaldati di una pressa, in questo caso, il calore è trasferito solo in maniera conduttiva, il riscaldamento è solitamente lento;
- ✓ Riscaldamento integrale, lo stampo è equipaggiato con un sistema di tubi in cui scorre un fluido caldo (acqua calda o olio);
- ✓ Forno, lo stampo è disposto in un forno;

#### **1.2.4 Filament Winding**

Il processo, nella versione wet, ovvero con fibra secca impregnata dalla macchina stessa in un bagno di resina fluida a tamburo rotante, è stato storicamente uno dei primi adottati nella produzione industriale seriale di componenti in composito, in particolare per serbatoi in pressione e tubi cilindrici.



**Figura 9 Macchina di Filament winding al CIRA**

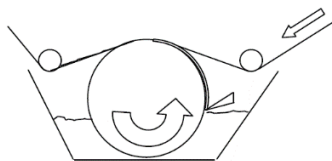
La forma assialsimmetrica infatti ben si presta alla realizzazione veloce per avvolgimento continuo, senza tagli, e con configurazioni di macchine dedicate anche molto semplificate con soli 2 assi (avvolgitore polare).



**Figura 10 Particolare della testa di deposizione del FW**

Combinando tipicamente anche numerosi tow provenienti da una cantra fissa al suolo si riescono a realizzare bande molto larghe, ottimali per la produzione di strutture assialsimmetriche di dimensioni molto grandi (anche silos) con tassi orari di deposizione molto alti se comparati ad altre tecniche.

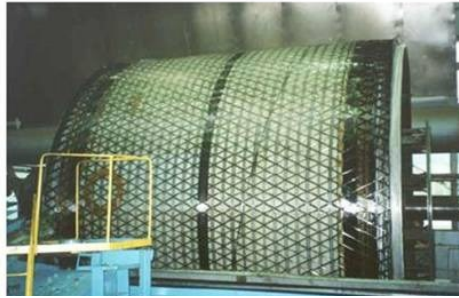
Il controllo della quantità di resina nel processo wet avviene in modo piuttosto approssimativo, con coltelli raschiatoi a distanza preimpostata dal tamburo rotante.



**Figura 11 Sistema di impregnazione mediante bagno della fibra**

Quando gli oggetti da realizzare lo consentono, si possono combinare più assi rotanti con altrettanti mandrini a fronte di un unico array di occhi di deposizione, con un unico moto XYZ.

L'interesse della industria aerospaziale verso la tecnica del FW si è manifestato fin dagli anni 70 nella produzione di serbatoi pressurizzati, booster a propellente solido, fairings, interstadi.



**Figura 12 Realizzazione dell'interstadio del PROTON mediante FW**

Tranne eccezioni, in particolare in Russia per la produzione di strutture grigliate per il lanciatore PROTON, l'applicazione aerospaziale ha spinto in particolare l'uso della tecnica nella versione dry, che usa materiali preimpregnati invece che impregnarli a bordo della macchina, con macchine di geometria anche molto complessa, fino a 6 assi attuati.

Con il prepreg la frazione di resina è controllata all'origine con molta più precisione, ma la compattazione dei diversi strati è fortemente limitata dalla viscosità del materiale. In compenso questa viscosità più alta consente di depositare su path non strettamente geodetici, in cui le forze laterali sulle fibre vengono compensate dall'attrito sulla superficie che ne impedisce comunque il moto.

Questa possibilità è sfruttata al meglio con la presenza di più gradi di libertà sulle macchine, che consentono di attuare moti relativi tra occhio di deposizione e mandrino più articolati e complessi.



### 1.2.5 Il Ciclo di Cura

Un tipico ciclo di cura in autoclave utilizzato nei processi di realizzazione di compositi con resine termoisolanti è rappresentato dalla seguente figura:

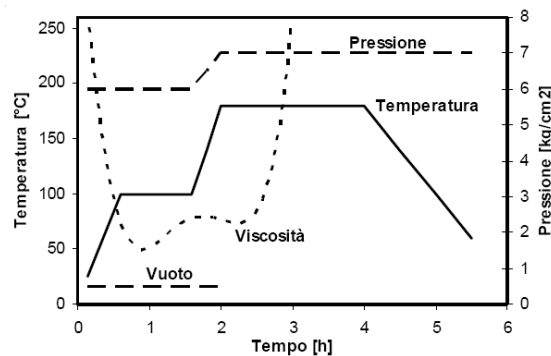


Figura 13 Ciclo di cura a due step per resine epossidiche

Si nota la presenza di due rampe di riscaldamento e due periodi distinti di mantenimento isotermico. La prima rampa di riscaldamento ed il tempo in cui, successivamente, la temperatura viene mantenuta costante, servono a rendere la resina il più fluida possibile e di tenerla in tale stato per il maggior tempo possibile, al fine di permettere ai volatili che si formano, di essere espulsi ed alla resina di permeare omogeneamente nel pezzo.

In tale fase la pressione nell'autoclave viene mantenuta di norma a 6 bar e il sacco viene mantenuto sotto vuoto tramite una pompa (vuoto dinamico).

Col passare del tempo si vede che la viscosità inizia ad aumentare, indice questo dell'inizio del processo di polimerizzazione della resina.

Perciò al fine di garantire una polimerizzazione completa si aumenta di nuovo la temperatura con una seconda rampa.

Durante tale fase si vede che la viscosità aumenta notevolmente, fino ad avere un andamento asintotico; indice del raggiungimento dello stato di gel e quindi della non possibilità di fluire ulteriormente.



**Figura 14 Autoclave disponibile presso il CIRA**

Il mantenimento della temperatura per un certo tempo serve a completare il crosslinking per creare il network necessario a garantire le performance meccaniche ottimali del pezzo finale, che fa di tale fase la più critica. Durante tale stadio la pressione all'interno dell'autoclave viene aumentata in genere fino ai 7bar. Inoltre, non è più necessario garantire il vuoto dinamico.

Infine si ha la fase di raffreddamento. Anch'essa presenta una sua criticità; infatti, occorre evitare brusche variazioni di temperatura che possono indurre stress residui sul pezzo tali da deformarlo [2].

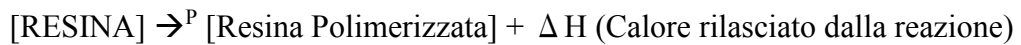
### **1.2.6 Viscosità e Cinetica di Cura di Resine Termoindurenti**

L'andamento della viscosità durante il ciclo di cura è mostrato nella *Figura 13* in funzione della temperatura, della pressione e del tempo.

La conoscenza del comportamento della viscosità è di fondamentale importanza per l'ottimizzazione del processo di produzione. Sistemi realizzati con resine a bassa viscosità sono pertanto più sensibili alle criticità derivanti dalla qualità del sacco a vuoto. Così come la conoscenza del modello cinetico di cura è determinante per la valutazione dei tempi richiesti nelle differenti fasi del ciclo.

Inoltre la conoscenza del modello cinetico fornisce anche la conoscenza del calore rilasciato nel processo di polimerizzazione della resina. Tale dato va combinato con il modello di trasferimento del calore dall'ambiente interno dell'autoclave al pezzo in produzione al fine di valutare l'andamento della temperatura nei vari punti del composito e, come visto, determina l'andamento della viscosità della resina stessa.

Infatti, generalmente la reazione di polimerizzazione ha un comportamento esotermico; nel processo viene sviluppato del calore ovvero:



Esistono diversi modelli che descrivono il processo di polimerizzazione che vengono rilasciati al corredo del prodotto commerciale.

### **1.2.7 Pressione Idrostatica e flusso della resina**

Nel processo di fabbricazione di compositi, durante la cura in autoclave si applicano anche pressioni elevate che favoriscono la compattazione dei vari strati del composito ed inibisce la formazione di vuoti.

La pressione esistente nell'autoclave esercita una forza di compattazione sul composito che deriva dalla differenza di pressioni esistenti tra l'interno e l'esterno del sacco a vuoto.

Particolare rilevanza riveste il ruolo della pressione sulla formazione dei vuoti.

Infatti, la forza esercitata sul composito crea una pressione idrostatica nella resina presente nel composito che si sta creando. Tale pressione idrostatica è importante poiché fa sì che gli elementi volatili presenti nella formulazione della resina rimangano diluiti. Se la pressione idrostatica della resina si abbassa oltre la pressione di vapore degli elementi volatili, questi fuoriescono dalla soluzione e si ha la formazione di vuoti.

All'inizio del ciclo di cura, la pressione idrostatica della resina dovrebbe essere uguale a quella applicata nell'autoclave. Non appena la resina inizia a fluire, essa diminuisce.

Qualora un laminato sia stato fatto con un elevato eccesso di resina, si avrà che la pressione idrostatica diminuirà considerevolmente, a seguito del suo fluire; quindi si accentuerà la possibilità della formazione di vuoti. Per questo motivo la pressione idrostatica della resina è direttamente dipendente dall'ammontare di resina che fluisce.

Ma si ha anche che il fluire dell'eccesso di resina aumenta la frazione di fibra nel composito, con l'aumento considerevole delle sue proprietà di resistenza meccanica.

## Capitolo 2

### Materiali Multifunzionali

Negli ultimi vent'anni, si è sviluppato nel mondo della ricerca un notevole interesse per la progettazione e realizzazione di una nuova generazione di materiali, definiti materiali multifunzionali, caratterizzati da una complessa interazione di differenti proprietà e capacità.

Essi vengono sfruttati non tanto per le loro intrinseche caratteristiche, ma per le interazioni con l'ambiente esterno con funzioni che non sono di sola resistenza ai carichi.

Un buon esempio, per capire la differenza tra un materiale strutturale ed uno non strutturale, è dato dal silicio e dai suoi composti.

Il silicio è il secondo elemento, in termini di abbondanza, presente sulla crosta terrestre e può essere per lo più presente come diossido di silice o silicati. Nei secoli esso è stato utilizzato per realizzare mattoni, cemento, porcellane e vetri.

Negli ultimi due secoli invece, il silicio ha assunto sempre di più il ruolo di materiale non strutturale. Infatti partendo dalla sua forma amorfa scoperta nel 1824 da Berzelius [4] attraverso la riduzione del fluoruro silicato di potassio, è diventato il protagonista della rivoluzione elettronica e digitale del ventesimo secolo per le sue proprietà elettriche più che per quelle meccaniche e oggi è utilizzato nell'industria dei semiconduttori per la produzione dei wafer per la realizzazione transistor, celle solari e sensori.

Un ulteriore esempio che si può citare nella definizione di materiali non strutturali è dato dai materiali piezoelettrici, scoperti dai fratelli Curie nel 1880, caratterizzati dalla loro proprietà unica di poter accumulare e rilasciare una carica elettrica all'interno della loro struttura attraverso l'applicazione di uno stress meccanico i quali oggi trovano largo impiego nella trasformazione e accumulo dell'energia e nella realizzazione di sensori e di attuatori.

Tali materiali detti anche "intelligenti", sono caratterizzati da diverse "capacità di sentire" attraverso stimoli provenienti dall'ambiente esterno e di rispondere ad essi

anche in maniera attiva con proprietà che erano latenti fino a prima dell'attivazione e non necessariamente connesse all'inclusione di sistemi elettronici nel materiale. Tale interazione dinamica è possibile grazie all'assemblaggio di diverse fasi opportunamente ingegnerizzate.

L'evoluzione di questi materiali è dunque orientata alla realizzazione di una "consapevolezza" che interroghi e si relazioni con l'ambiente esterno con modalità biunivoca.

Data la complessità di tali sistemi, per la loro realizzazione è necessaria l'integrazione di diverse competenze scientifiche e tecnologiche poiché tali materiali possono avere una vasta applicazione oltre che nel settore aeronautico ed aerospaziale anche in tutti quei campi industriali ove sono richieste funzionalità intelligenti, ad esempio quelle per assorbire colpi, il controllo attivo della forma, l'auto diagnosi o l'autoriparazione.

Per poter definire il comportamento intelligente di un materiale multifunzionale sono stati presi a modello i sistemi biologici.

Infatti nel 1990, attraverso il lavoro svolto dai membri del "Materials Technology Committee and Subcommittee in the Council for Aeronautics, Electronics and Other Advanced Technology" T.Takagi identificava tre diverse tipologie di intelligenza relativa ai materiali [5]: una prima forma di intelligenza legata alle specifiche proprietà dei materiali che venivano utilizzati, una seconda relativa alle funzioni interdipendenti dei vari materiali, quindi capaci di strutturare funzionalità attive quali ad esempio l'auto diagnosi [6], [7] o l'autoriparazione [8] ed infine veniva identificata un'ultima forma di intelligenza, legata all'interazione tra il prodotto finale e l'utente che avrebbe tratto dei vantaggi dalle nuove funzionalità e capacità di tali materiali secondo una prospettiva umana.

Esiste un gran numero di materiali intelligenti multifunzionali che sono stati studiati o che sono già presenti sul mercato, e fare una completa classificazione di questi sistemi non è semplice da realizzare, poiché già l'idea stessa di multifunzionalità racchiude in sé l'idea che ci possono essere molteplici funzioni nello stesso materiale.

Una distinzione può essere fatta in riferimento alla natura della fase aggiunta al sistema multifunzionale:

*Compositi nano-rinforzati:* ovvero materiali in cui la fase che si aggiunge per ottenere una specifica nuova funzione e di dimensioni nanometriche. Tali sistemi sono molto diffusi in quanto l'aggiunta di minime quantità di nanocarica è sufficiente a modificare completamente il comportamento meccanico, termico o elettrico del composito di partenza e pertanto tale aggiunta minimale non modifica il peso dell'intera struttura. Molto spesso tali sistemi vengono utilizzati per realizzare sistemi strutturali e per migliorarne le caratteristiche elettriche.

Quando gli effetti della carica nanometrica vengono accoppiati con quelli dati da un tradizionale rinforzo micrometrico si ottiene una struttura più complessa definita composito multiscala. Di solito tali sistemi sono impiegati per applicazioni multistrutturali, ma specialmente con i nanotubi di carbonio, si hanno compositi multiscala che presentano funzionalità non strutturali come il monitoraggio strutturale.

*Compositi Ibridi:* sono sistemi ottenuti incorporando all'interno del composito fasi con funzioni e caratteristiche specifiche che vanno direttamente a modificare il comportamento del materiale composito. Possono avere caratteristiche strutturali che non-strutturali e di solito si realizzano attraverso l'inclusione di metalli, rinforzi tri dimensionali, fluidi o rinforzi attraverso la sezione trasversa del laminato. A differenza di quanto avviene con l'inclusione di nanoparticelle, l'inserimento di materiali ibridi nel composito risulta molto invasivo e ne altera sensibilmente il peso.

## 2.1 Nanocompositi

Come già visto, uno dei maggiori vantaggi che i materiali compositi offrono rispetto ai materiali tradizionali monolitici è dato dalla possibilità di definire le loro proprietà a seconda dell'esigenza del consumatore. Infatti, per i materiali tradizionali è molto difficile ottenere contemporaneamente miglioramenti su differenti aspetti strutturali a causa dell'interdipendenza delle varie proprietà che un materiale unico presenta.

Al contrario, poiché i compositi sono caratterizzati da un elevato livello di customizzazione, a partire sin da un livello microscopico, è possibile avere miglioramenti delle proprietà meccaniche grazie alla possibilità di poter aggiungere delle specifiche fasi che intervengono sulla proprietà specifica in maniera selettiva. Pertanto tale caratteristica dà la possibilità di ottenere una sovrapposizione di fasi specifiche che agiscono per il miglioramento di altrettante proprietà meccaniche e che possono anche agire in maniera sinergica. Tale classe di materiali multifunzionali può essere definito anche multistrutturale.

I compositi nanorinforzati sono materiali strutturali caratterizzati da una fase con scala nanometrica aggiunta in un composito tradizionale. In letteratura sono riportati diversi lavori su come l'inclusione di una fase nanometrica sia capace di apportare migliori prestazioni per diverse funzionalità strutturali.

Per comprendere appieno gli effetti dati dall'inclusione di una fase nanometrica in un composito, è importante considerare il ruolo della nanotecnologia ed il suo impatto nel campo della ricerca dei moderni materiali. La nanotecnologia può essere definita come la progettazione, la creazione e la realizzazione di materiali e sistemi caratterizzati dall'avere dimensioni nel intervallo 0,1-500nm, che presentano specifiche ed uniche proprietà sia fisiche che chimiche grazie alle loro dimensioni. L'interesse crescente che si sta sviluppando nei confronti delle nanotecnologie coinvolge diversi settori industriali che vanno dalla biotecnologia, nanoelettronica e i materiali nanostrutturati, di cui i nanocompositi sono una parte molto importante. Da un punto di vista strutturale un nanocomposito può essere definito come un materiale in cui uno dei suoi componenti ha una almeno una dimensione



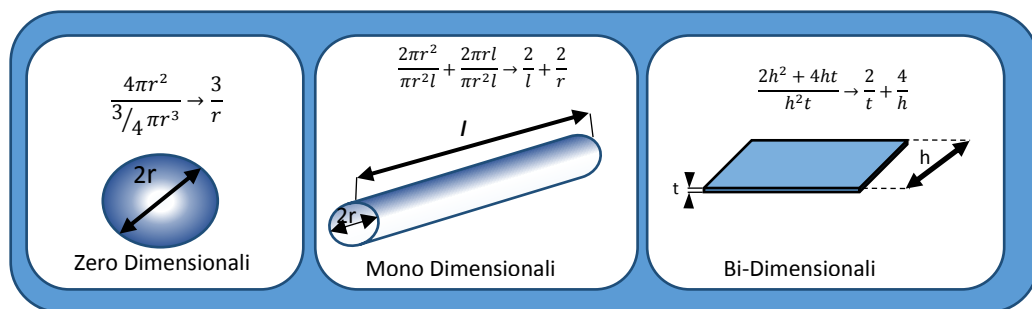
nanometrica. Pertanto in base a questa definizione si possono distinguere tre diverse categorie di nanocomponenti:

*Particelle zero dimensionali* (sono particelle con tutte e tre le dimensioni di ordine nanometrica come ad esempio particelle metalliche, ossidi ceramici)

*Particelle mono dimensionali* (particelle con una dimensione che supera i 500nm, quindi hanno una forma tipicamente tubolare come lo sono i nanotubi di carbonio o di ossido di titanio)

*Particelle bi-dimensionali* (particelle la cui unica dimensione di scala nanometrica è lo spessore, pertanto si presentano come piastrine, come sono alcuni silicati, alcune argille o il grafene)

La relazione che lega la struttura del nonorinforzo con le sue specifiche proprietà è una delle più importanti caratteristiche morfologiche che descrivono una nanoparticella ed è espressa dal rapporto tra superficie e volume.



**Figura 15 Tipi di nanoparticelle**

Variando le dimensioni delle particelle, nel caso dei nanotubi la lunghezza e perle nanopiastrine (nanoplates) lo spessore, da una scala micrometrica ad una nanometrica, si vede che il rapporto tra superficie e volume aumenta di diversi ordini di grandezza. Ciò significa che l'interazione tra particella ed ambiente circostante viene mediata in maniera sempre più determinante dagli atomi di superficie della particella, ovvero e nell'interfaccia che si determinano le caratteristiche del nanocomposito.

Pertanto è interessante fare un'analisi più approfondita di ciascuna tipologia di nanocarica riportando anche le maggiori risultanze sperimentali che si trovano in letteratura.

### **2.1.1 Nanocompositi zero-dimensionali: sistemi basati su nanoparticelle**

I compositi realizzati con particelle micrometriche sono probabilmente i materiali più diffusi in ambito industriale. Le particelle vengono aggiunte per aumentare alcune specifiche proprietà meccaniche come il modulo elastico, la resistenza alla rottura o quella alla fatica. Cho ed alt.[9] hanno studiato il comportamento di un composito con particelle sferiche di allumina e di vetro di diverse dimensioni (da 0,5mm a 15nm). Dalle prove meccaniche risulta che pur diminuendo il diametro entro la regione micrometrica il modulo di Young del composito non varia, mentre quando le dimensioni delle particelle diventa di scala nanometrica, al diminuire del diametro si vede un forte aumento del modulo di Young e della resistenza a rottura. Nel lavoro di Singh ed alt.[10] viene studiata la tenacità di una resina termoindurente caricata con particelle di alluminio di dimensioni micrometriche e nanometriche. Gli autori hanno osservato che rispetto alla tenacità di un composito ed al suo comportamento alla frattura, sono rilevanti sia le dimensioni delle particelle che la loro frazione volumetrica. Inoltre tali comportamenti sono influenzati anche dalla natura delle particelle cosicché ad esempio se vengono usate particelle di alluminio il composito diventa meno resistente, mentre con particelle di organosilicati la tenacità raddoppia.

Risultati simili sono stati trovati da Lopez ed alt.[11] che hanno studiato il comportamento di nanocompositi realizzati con matrice in vinilestere caricata con nanoparticelle di allumina. In tale studio si vede anche che il modulo aumenta con l'aumentare della percentuale di nanoparticelle disperse, ma resta comunque sempre inferiore a quello della resina pura.

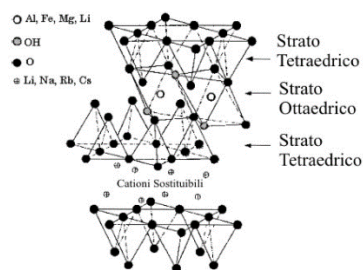
Zhang ed alt.[12] invece hanno investigato gli effetti delle particelle di nanosilice disperse in un composito a matrice epossidica. Da tale studio si evince che la presenza del nano filler migliora la resistenza all'impatto ed alla frattura all'aumentare della carica dispersa, nonché il modulo elastico. Viene anche presentato uno studio analitico in cui si mostra che la presenza di una nanoparticella induce localmente, intorno alla particella un aumento della deformabilità della matrice quindi ritardando l'innesco di una cricca.

Per comprendere maggiormente i meccanismi che sono alla base di tali miglioramenti sono stati fatti diversi lavori di simulazione di dinamica molecolare

[13]. Tali lavori mostrano che se la forza di interazione tra nanoparticella e polimero è maggiore di quella esistente tra le catene del polimero stesso, il modulo elastico aumenta con il ridursi delle dimensioni della nanoparticella. Un altro comportamento interessante che si vede attraverso tali studi di simulazione è dato dalla densità di catene polimeriche che si possono disporre nell'intorno della nanoparticella. Infatti si vede che al diminuire delle dimensioni della nanoparticella le catene polimeriche tendono ad addensarsi attorno ad essa e tale addensamento aiuta la capacità di assorbire energia, quindi complessivamente si vede un effetto tenacizzante.

### **2.1.2 Nanocompositi bi-dimensionali: sistemi basati su nanoparticelle lamellari**

I nanocompositi composti con nanoparticelle di forma lamellare sono generalmente basati su strutture phyllosilicati [14], ovvero silicati per lo più basati sull'allumina ed il silicio organizzati a strati. Ciascuno strato è a sua volta costituito da stratificazioni differenti: una di silice con struttura tetraedrica ed una stratificazione con struttura di allumina o ossido di magnesio ottaedrica. Gli strati tetraedrici sono formati da gruppi  $\text{SiO}_4$  che formano una struttura esagonale piana di composizione  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . Gli strati ottaedrici sono costituiti da due piani di ossigeno o gruppi ossidrili tra i quali sono posizionati atomi di alluminio (o magnesio) in coordinazione ottaedrica. In totale il singolo cristallo del silicato è costituito da due strati tetraedrici di silice separati da uno strato ottaedrico in modo che gli ossigeni posti ai vertici del tetraedro siano condivisi con lo strato ottaedrico. I cristalli (strati) sopra descritti hanno uno spessore di circa 1 nm e dimensioni laterali che possono variare da 30 nm a svariati microns a seconda del tipo di silicato, dunque in ogni tipo di silicato stratificato, il fattore di forma del singolo cristallo è molto elevato.



**Figura 16 Struttura di silicati stratificati**

I vari cristalli del silicato si organizzano a formare delle strutture a sandwich (cristalliti) dette tattoidi, legandosi tra loro con deboli forze di Van DerWaals e producendo una struttura con un gap costante tra i vari strati. Tale gap viene comunemente denominato interstrato o galleria. Le argille sono quindi costituite da agglomerati di tali tattoidi.

L'intercalazione del polimero all'interno delle gallerie dei cristalli di silicato è resa possibile proprio dalla presenza di forze di legame deboli.

Nei silicati stratificati naturali, sono generalmente presenti cationi di tipo  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  all'interno della galleria che bilanciano la carica negativa del cristallo. I cristalli di argilla sono dunque di natura idrofila, pertanto il livello di interazione con polimeri aventi natura idrofoba (o comunque con polimeri scarsamente polari) può risultare piuttosto basso. La conseguenza della scarsa interazione fisica può essere un sistema "immiscibile" in cui il polimero non si intercala nelle gallerie, e le proprietà che ne risultano sono vicine a quelle dei compositi tradizionali.

Al fine di rendere compatibili i normali silicati con i polimeri si effettua un trattamento chimico che rende i silicati organofili e quindi compatibili con quasi tutti i polimeri "ingegneristici". Tale trattamento consiste nel sostituire i cationi idrati della superficie dei cristalli con surfattanti cationici come alchil-ammonio o alchil-fosfonio; le argille che subiscono questo trattamento sono denominate organo-argille. I surfattanti svolgono una molteplice azione "compatibilizzante"; infatti in primo luogo abbassano l'energia superficiale del cristallo favorendone la bagnabilità da parte del polimero. Inoltre poiché questi cationi sono disposti nelle gallerie e generalmente hanno un ingombro molto più elevato dei cationi

originariamente presenti, si ha anche un aumento del gap tra gli strati che facilita la penetrazione delle molecole di polimero.

La principale differenza tra una dispersione di tattoidi e di un sistema intercalato è che il primo dà luogo ad un microcomposito, invece nel caso in cui le nanolamelle sono separate si ha un vero e proprio nanocomposito.

Sistemi rinforzati con nanolamelle quali montomorillonite, saponite ed hectorite sono stati largamente studiati e descritti mostrando capacità di miglioramento della resistenza a trazione, della tenacità e delle proprietà ad impatto.

Un lavoro molto citato di Okada e Usuki [15] viene mostrato come nel nylon66 l'aggiunta di una piccola quantità di montomorillonite produce un grande aumento della rigidità e del modulo di Young ed inoltre ne riduce la capacità di assorbimento dell'acqua.

Un sistema multiscala ibrido è stato oggetto dello studio di Tsai e Wu [16] cui vengono valutate le proprietà meccaniche di un sistema composito trifasico formato da una matrice epossidica caricata con nano argille e con fibre di vetro.

Tale sistema evidenzia un miglioramento sia della resistenza a trazione (+74%) che del modulo di Young (+67%).

Infine va considerato una ultima importante tipologia di nanomateriale bidimensionale: il grafene

Il grafene è una forma allotropica del carbonio costituito da un singolo foglio planare con gli atomi disposti in forma cristallina di celle unitarie esagonali.

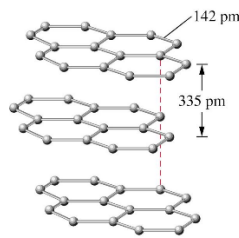
Tale materiale ha suscitato le attenzioni di moltissimi ricercatori negli ultimi anni grazie alle straordinarie proprietà di tale materiale e dalla possibilità di conferirle a materiali più tradizionali attraverso la sua incorporazione nelle strutture.

Quando si parla di grafene ci si riferisce al singolo foglio planare di carbonio ed è rimasto un materiale la cui descrizione è stata solo teorica fino a che i premi Nobel Geim e Novoselov [17] nel 2004 all'Università di Manchester che riuscirono ad esfoliare un singolo strato di grafene dalla grafite attraverso l'uso di un nastro adesivo.

Infatti in generale si ha più a che fare con la grafite, magari composta da pochi strati di grafene, che con il grafene vero e proprio.

Pertanto la grafite è una struttura multiplanare di strati di carbonio disposti su reticolo cristallino secondo uno schema a nido d'ape e tra loro legati con legami covalenti.

I vari strati sono disposti uno sopra l'altro in una sequenza leggermente sfalsata e legati da forze di Van der Waals [18]



**Figura 17 Struttura grafite**

Sebbene la grafite sia caratterizzata da scadenti proprietà meccaniche è stata largamente utilizzata per vere compositi con specifiche caratteristiche elettriche che hanno trovato un largo impiego in applicazioni elettroniche come ad esempio nelle batterie [19] o negli elettrodi [20].

Partendo dalla grafite, attraverso processi ad alte temperature, è possibile ottenere la grafite espansa, un materiale rigonfiato, caratterizzato da una bassa densità ed una elevata resistenza alla temperatura.

La scarsa adesione che si viene a creare tra gli strati nella struttura altamente porosa permette che si possa in parte disgregare attraverso un trattamento di sonicazione molto intenso, determinando così la formazione di quelle che vengono chiamate nanopiastrine di grafene [21].

Gli spessori di tali nanopiastrine possono variare da qualche nanometro fino alla decina di nanometri, mentre le altre due dimensioni sono usualmente dell'ordine dei micron, pertanto tali strutture presentano un'elevata area superficiale specifica ( $2000\text{m}^2/\text{g}$ ) [22].

Se comparata con le nanoargille le nanopiastrine di grafene hanno una densità minore ed in più risultano elettricamente e termicamente conduttive, con elevate proprietà meccaniche e data la facilità del processo di generazione, si presta a produzioni massive.

### **2.1.3 Nanocompositi mono-dimensionali: nanotubi e nanofibre**

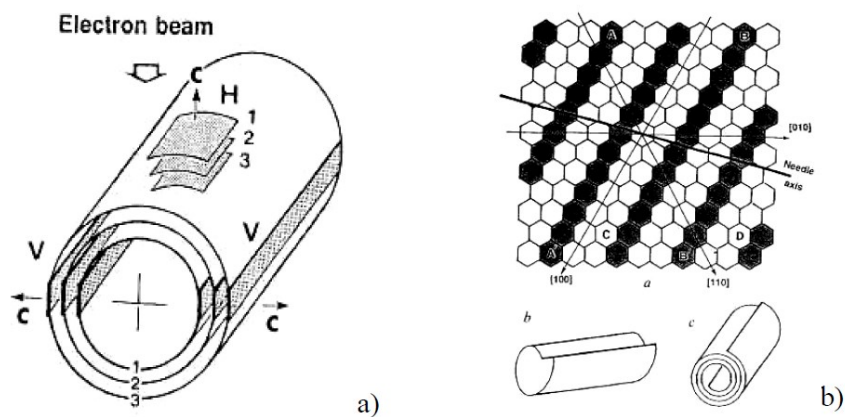
Un nanotubo è una struttura di scala nanometrica formata da atomi disposti su di una struttura cilindrica. Ci sono diversi materiali che possono essere sintetizzati in forma di nanotubo come l'ossido di titanio [23] il silicio [24] o il carburo di silicio [25].

I nanotubi di carbonio (CNTs), assumono sin dalla loro scoperta nel 1991 [26], le nanostrutture principali per lo sviluppo di una nuova generazione di materiali multiscalari, non solo per le loro eccezionali proprietà meccaniche, ma anche per delle specifiche peculiarità non strutturali che li caratterizzano e che possono modificare il comportamento del materiale in cui essi vengono impiegati.

Sostanzialmente un nanotubo di carbonio si può descrivere come una serie di atomi di carbonio disposti lungo una struttura tubolare, ovvero formata da almeno uno strato di grafene arrotolato.

A seconda del numero di strati arrotolati che compongono la struttura del nanotubo si possono ottenere due differenti categorie di nanotubi:

- Nanotubi a parete singola (SWCNT)
- Nanotubi a parete multipla (MWCNT)



**Figura 18 Possibili Strutture di Nanotubi di Carbonio**

Le proprietà meccaniche dei nanotubi sono state oggetto di studio sin dalla loro scoperta ed hanno evidenziato delle caratteristiche uniche [27]:

- I nanotubi a parete singola hanno una densità di  $1.33-1,4 \text{ g/cm}^3$  (la metà di quella dell'alluminio)
- I nanotubi a parete singola presentano un modulo di Young comparabile con quello del diamante ( $1,2 \text{ TPa}$ )
- Una resistenza a rottura maggiore di quella dell'acciaio ( $2 \text{ GPa}$ )
- Se sottoposti a flessione hanno un elevato angolo di deformazione, i nanotubi a parete singola infatti possono essere sottoposti a deformazioni plastiche maggiori di taluni metalli.

Tale caratteristica rendono, in linea di principio, i nanotubi più performanti se comparati con le fibre di carbonio tradizionali che oltretutto presentano un comportamento fragile.

Va comunque sottolineato che la comparazione tra nanotubi e fibre di carbonio ha un valore puramente teorico, poiché la differenza di dimensioni che si riscontra nella realtà non li rendono comparabili in termini di un possibile confronto su loro usi per un medesimo componente.



#### 2.1.4 Proprietà Strutturali: meccanismi di rinforzo dei nanocompositi

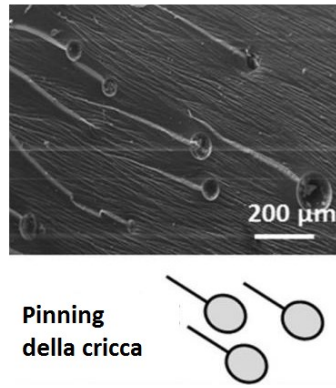
Come brevemente descritto in precedenza, i risultati esposti si possono spiegare considerando l'effetto delle dimensioni nanometriche del rinforzo. Infatti riducendo le dimensioni della carica di rinforzo si incrementa la superficie di contatto con la matrice polimerica, generando ciò che è stato chiamato "effetto nano" all'interno della struttura. La differenza fondamentale rispetto ai rinforzi micrometrici è che nel caso delle nanocariche le dimensioni sono comparabili con quelle del raggio d'inerzia delle catene polimeriche che formano la matrice. Tale relazione determina relazioni intramolecolari completamente nuove, che sono differenti da quelle che si instaurano all'interno di un composito con carica micrometrica, ed induce alla formazione di una zona di interfase nel polimero caratterizzata da nuove e specifiche proprietà.

I meccanismi di rinforzo nei nanocompositi possono agire in due differenti modalità:

- *meccanismi planari* (es. Pinning o deflessione della cricca)
- *meccanismi non planari* (es. immobilizzazione del polimero e scollamento della nanoparticella)

##### - ***Pinning della cricca***

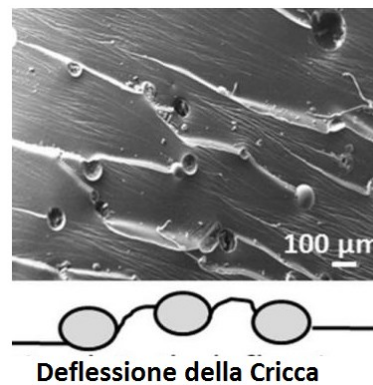
Si tratta di un effetto proposto per la prima volta da Lange, nel 1970 [28], osservato anche nei compositi con rinforzi micrometrici [29] [30], anche se con un effetto di intensità minore. Esso si manifesta quando la cricca nel suo avanzare incontra una nanoparticella che lo blocca agendo come punto di concentrazione degli sforzi. Poiché l'energia associata ad una dislocazione è funzione della sua lunghezza, perché la cricca possa proseguire in una diversa direzione è necessaria un'energia maggiore. Tale effetto può essere amplificato riducendo lo spazio tra le particelle, o aumentando la densità del materiale o usando particelle più piccole che favoriscono l'attivarsi delle cricche secondarie non lineari e favoriscono la dissipazione dell'energia.



**Figura 19 Pinning della cricca**

– ***Deflessione della Cricca***

Questo particolare meccanismo si manifesta quando la testa della cricca arriva in prossimità di una particella più dura e pertanto la cricca ne viene deflessa e forzata a girare attorno ad essa. In tal modo il piano di propagazione della cricca viene alterato dal modo I ad una sovrapposizione dei modi II e III che assorbono una maggiore quantità di energia [31].

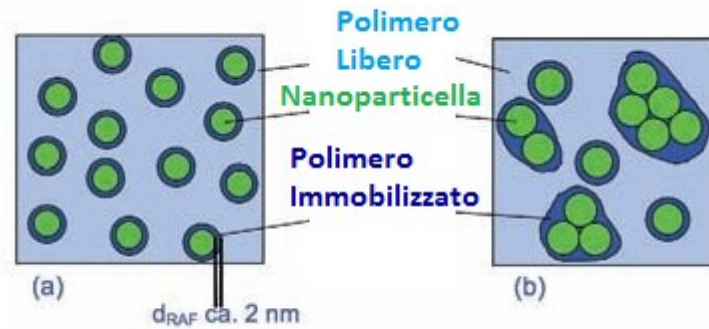


**Figura 20 Deflessione della cricca**

– ***Immobilizzazione del Polimero***

Tale meccanismo determina la creazione di uno strato di polimero bloccato tra le particelle di rinforzo [32]. A causa delle dimensioni nanometriche di tale strato di interfase si trova diffuso su tutto il volume, creando una struttura che conferisce

rigidezza al composito. Inoltre tale substruttura può cambiare le proprietà chimico fisiche del materiale, a partire dalla temperatura di transizione vetrosa ma anche ad esempio il modulo o la capacità di dissipazione delle vibrazioni.



**Figura 21 Effetto irrigidimento del polimero ad opera di nanoparticelle**

– ***Effetto plasticizzante da distacco delle nanoparticelle***

Il distacco è un ulteriore effetto tenacizzante che si manifesta quando una particella incorporata in una struttura composita viene staccata dalla matrice. Sebbene l'energia assorbita in tale processo è minore di quelle coinvolte nelle deformazioni plastiche o negli altri meccanismi descritti in precedenza, esso può ridurre gli stress che si concentrano nella testa di avanzamento di una cricca, permettendo la formazione di un vuoto che garantisce una deformazione maggiore. In altre parole il distacco della particella non aumenta l'assorbimento di energia in maniera diretta, ma favorisce l'istaurarsi di un processo secondario in grado di assorbire una maggiore quantità di energia. Johnson ed al [33] hanno ricondotto a tale dinamica l'effetto tenacizzante della nanosilice nelle resine termoindurenti

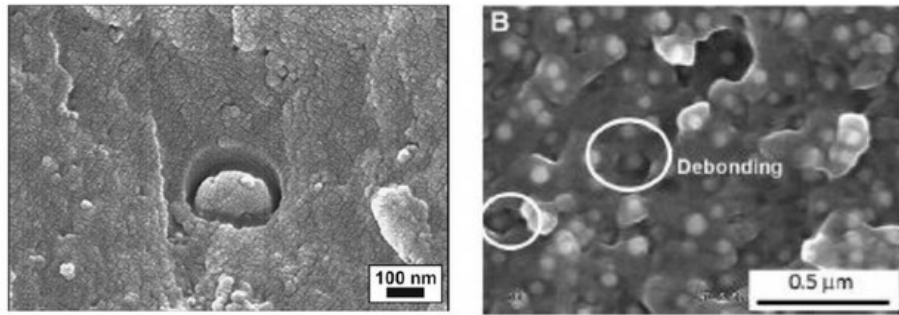


Figura 22 Fenomeno di tenacizzazione mediante distacco di nanoparticelle [34]

### 2.1.5 Proprietà non-strutturali

Un' ulteriore classe di compositi multifunzionali è quella dei materiali intelligenti che sono caratterizzati da una combinazione di proprietà strutturali e non-strutturali. Ovviamente questi materiali presentano caratteristiche e funzionalità che li rendono idonei per un utilizzo in una vasta area di possibili applicazioni nei più svariati settori.

Perciò di seguito verranno prese in considerazione le più importanti caratteristiche sviluppate nell'ambito dei materiali intelligenti facendo il punto sui risultati

#### – *Proprietà termo elettriche*

La conducibilità sia elettrica che termica sono due caratteristiche non-strutturali che spesso vengono richieste ad un materiale per molte applicazioni. Per esempio, uno dei requisiti che limita l'uso dei materiali non metallici per applicazioni strutturali in campo aeronautico è la necessità di avere una conducibilità elettrica maggiore di  $10^{-6}$  siemens.

La natura isolante delle matrici polimeriche dei compositi fa sì che quando una parte di un aereo realizzata in composito viene colpita da un fulmine, con molta

probabilità viene danneggiata gravemente mettendone a rischio le capacità funzionali, quindi la sicurezza dell'intero aereo.

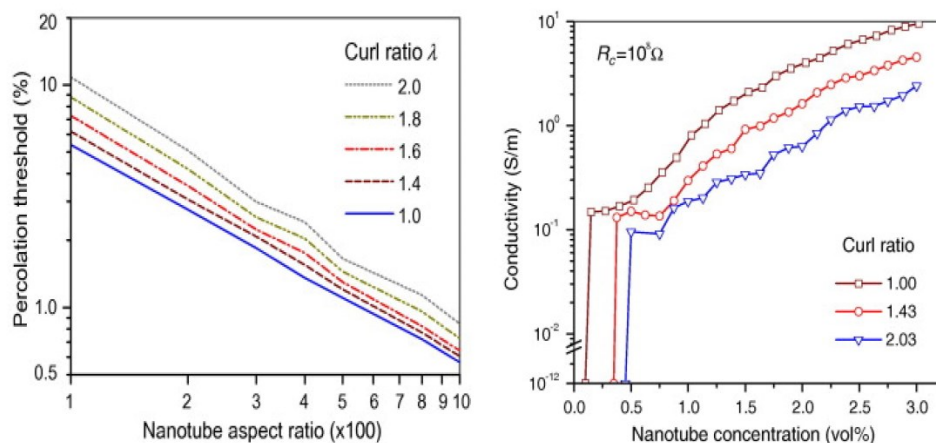
Una soluzione che attualmente viene adottata per risolvere questo problema consiste nell'inglobare nella parte in composito una rete metallica che permette alle correnti generate dal fulmine di passare attraverso la struttura senza provocare danni. Tale soluzione va però ad appesantire significativamente il pezzo in composito, riducendo così il beneficio apportato dal suo utilizzo [35].

Una possibile soluzione a tale specifico problema la può dare il ricorso a compositi multifunzionali.

Attraverso l'uso di una minima quantità di nanotubi di carbonio dispersi in un polimero è possibile modificarne il comportamento da isolante elettrico ad uno da conduttore.

Tale risultato è possibile quando la quantità di nanotubi dispersi, detta soglia di percolazione, è sufficiente a creare una rete conduttiva omogenea all'interno del polimero.

E' facilmente intuibile che tale quantità minima di nanotubi necessaria perché si formi la rete conduttiva continua dipende dalle dimensioni medie dei nanotubi ed in particolare dalla loro lunghezza media. Li ed al. [36] hanno studiato come varia tale soglia al variare delle dimensioni dei nanotubi e come varia la conducibilità elettrica all'aumentare della quantità di nanotubi dispersi.



**Figura 23 Andamento della conducibilità elettrica in una matrice epossidica al variare del tipo di nanotubi dispersi e della concentrazione [36]**

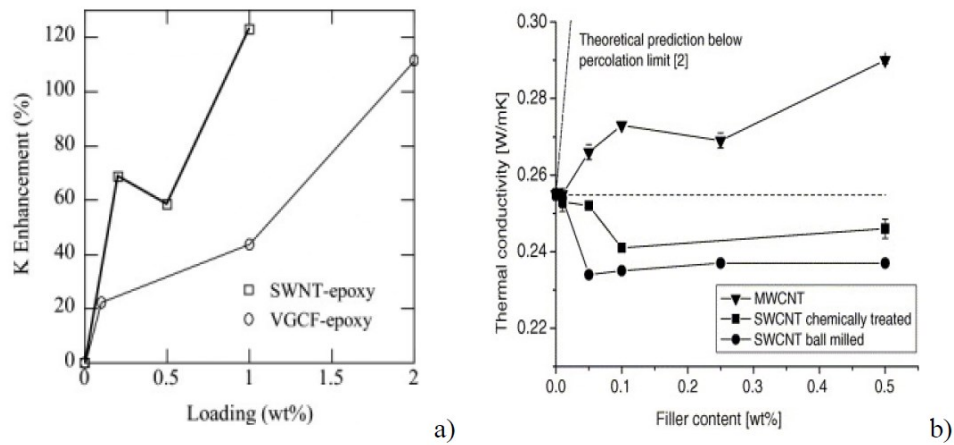
Sandler ed al [37] sono riusciti ad ottenere una matrice epossidica conduttiva con solo lo 0,0025% in peso di nanotubi dispersi, mentre con l'1% di nanotubi la conducibilità è aumentata di 4 ordini di grandezza.

Seppur è possibile rendere conduttive matrici polimeriche con minimali quantità di nanotubi, va evidenziato che la dispersione dei nanotubi nei polimeri produce degli effetti indesiderati per quanto riguarda la processabilità di tali materiali [38]. Hu ed al.[39] hanno analizzato la dipendenza che c'è tra le proprietà elettriche e le caratteristiche reologiche di un sistema di Polietilene tereftalato (PET) caricato con nanotubi di carbonio MWCNT. Hanno osservato che già ad una concentrazione dello 0,6% in peso il sistema era passato da un comportamento tipico dei liquidi ad uno di un sistema altamente viscoso, tendente al solido; inoltre il sistema non risultava ancora elettricamente conduttivo. La soglia di percolazione è stata trovata avvenire allo 0,9%. Tali comportamenti trovano spiegazione con l'interferenza che i nanotubi esercitano sulla mobilità delle catene polimeriche mentre una soglia di percolazione così elevata e da ricercarsi con il metodo di dispersione utilizzato: l'estrusione. Nella seconda parte del presente lavoro di tesi verrà presentata l'esperienza fatta con i polimeri termoplastici caricati con nanotubi mediante il processo di estrusione. Verrà illustrato come nel processo di miscelazione di un polimero termoplastico con nanotubi la soglia di percolazione elettrica aumenta considerevolmente rispetto ad altre tecniche di miscelazione, come ad esempio la sonicazione del polimero disciolto in solvente poi fatto evaporare per casting. E' ipotizzabile che l'estrusore rompe i nanotubi, riducendone quindi la lunghezza media perciò la soglia di percolazione aumenta.

Un ulteriore effetto che si ha disperdendo nanotubi in un polimero è il cambiamento delle proprietà termiche del sistema. Però a differenza del caso delle proprietà di conduzione elettrica quella termica aumenta piuttosto linearmente con la concentrazione dei nanotubi che vengono dispersi e come mostrato da Shenogina[40] non è possibile identificare un comportamento percolativo per la conducibilità termica e quindi una soglia di percolazione termica.

Una campagna sperimentale condotta da Biercuk ed al [41] ha evidenziato che la conducibilità termica di un sistema epossidico caricato con l'1% di nanotubi a parete singola SWCNT aumenta del 70% mentre nel lavoro condotto da Moisala ed alt.

[42] viene osservato che i nanotubi a parete multipla MWCNT risultano essere più efficienti dei SWCNT.



**Figura 24 Effetti sulla conducibilità termica in un sistema epossidico ove sono stati dispersi dei nanotubi di carbonio [42]**

La maggiore efficienza dei MWCNT viene spiegata dalla trattazione teorica proposta da Gao ed alt. [43] che hanno dimostrato come sebbene i SWCNT presentano una conducibilità termica intrinseca maggiore hanno anche una maggiore resistenza interfacciale che risulta determinante ai fini della conducibilità termica effettiva del sistema.

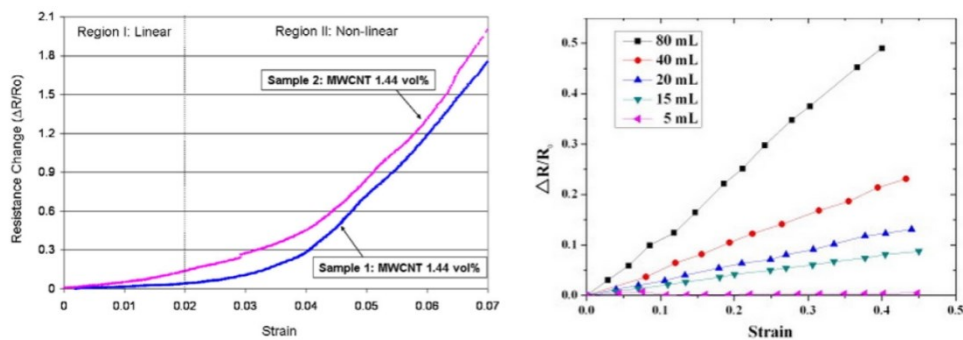
La dipendenza della conducibilità dalle caratteristiche morfologiche dei nanotubi è stata ampiamente discussa con risultati a volte discordanti [44], [45].

#### – *Sensori Basati su Nanotubi di Carbonio*

La dispersione di nanotubi di carbonio all'interno di una matrice polimerica, oltre a modificarne le proprietà elettriche e termiche, conferisce al sistema la proprietà di piezoresistività che accoppiando le deformazioni meccaniche ad una variazione di resistenza elettrica amplia la possibilità del loro utilizzo nei materiali compositi ad un sistema di monitoraggio strutturale *in situ*. Quando i nanotubi vengono dispersi in un polimero, anche grazie alla loro poca invasività nel sistema, si può creare una struttura a rete che copra tutte le regioni di un manufatto in composito. Quando la struttura viene sottoposta ad una deformazione meccanica, il sistema

reticolare formato dai nanotubi interno alla struttura subisce una variazione della sua resistenza elettrica che può essere misurata ed analizzata [46].

L'efficienza di una rete distribuita formata con nanotubi che funzionasse come sistema di monitoraggio è stata proposta da Myounggu ed al. [47] che hanno investigato la risposta di un polimero, l'ossido di polietilene (PEO), caricato con diverse percentuali di nanotubi. Attraverso la registrazione continua della deformazione applicata ad un film di tale polimero caricato, e della variazione della resistenza elettrica, gli autori hanno evidenziato che la conducibilità elettrica è caratterizzata a seconda del livello della deformazione applicata, da due regioni. La prima regione, per piccole deformazioni, la conducibilità varia linearmente con essa, mentre man mano che la deformazione aumenta la risposta diventa non-lineare. Tale comportamento è stato riscontrato anche da altri autori e con altri polimeri. [48], [49]



**Figura 25** Variazione della resistenza in un polimero caricato con nanotubi a) [47], b) [48]

In oltre la struttura conduttiva costituita dai nanotubi presentall'interno della matrice di un composito, può essere usata per monitorare l'evoluzione di un danno all'interno del composito, [50],[51]misurandone la variazione di conducibilità durante una deformazione meccanica.In tal modo si evidenzia che tale sistema è molto sensibile ai meccanismi di frattura dominati dalla matrice. La stessa idea è stata utilizzata per monitorare l'evoluzione del danno in un composito secondo differenti scenari di prova [51], [52], [53].

Un sistema di monitoraggio strutturale basato su nanotubi è stato studiato distribuendo i nanotubi su di una singola lamina in fibre di vetro [54].

I lavori di Thostenson ed altri [55],[56] sono indirizzati all'implementazione di un sistema di monitoraggio strutturale basato su nanotubi in un composito tradizionale



con fibre di vetro, analizzandone anche le eventuali variazioni delle caratteristiche strutturali.

Infatti gli autori hanno evidenziato che tale sistema oltre a monitorare lo strain è in grado di dar conto dell'accumularsi del danno all'interno della struttura. In particolare è stato mostrato che il manifestarsi di un'isteresi ed il suo dilatamento è legato all'evoluzione del danno all'interno del composito. A risultati simili sono giunti Monti et al. [57] in riferimento al danno dovuto ad impatti a bassa velocità [58].

Per una trattazione più dettagliata del meccanismo di conduzione elettrica, della proprietà di piezoresistività elettrica, ed infine per una valutazione comparativa di tali proprietà su sistemi di polimeri caricati con nanotubi si rimanda ai primi quattro paragrafi del **capitolo 4** nella parte sperimentale di questo lavoro dovetaili argomenti sono propedeutici alla comprensione dello sviluppo sperimentale ivi descritto.

#### – *Proprietà ottiche*

Un'interessante effetto che è stato notato da Naganuma e Kagawa [59] è relativo alla variazione delle proprietà ottiche della nanosilice dispersa in una matrice epossidica. Infatti si vede che se le particelle hanno una dimensione micrometrica, una loro dispersione produce un fenomeno di scattering e di diffusione della luce all'interno della dispersione, che pertanto risulterà opaca. Invece se si riduce sensibilmente la dimensione delle particelle fino a valori minori di quelli della lunghezza d'onda della luce (qualche centinaia di nm) la dispersione diventa trasparente. Si sta ad esempio cercando di sfruttare tale effetto nelle creme solari, ove si vuole eliminare la colorazione biancastra della crema dovuta alla presenza delle particelle riflettenti la radiazione.

## **2.2 Compositi Ibridi**

Dalla definizione di materiale composito come combinazione di almeno due differenti materiali al fine di ottenere un nuovo materiale con proprietà e funzionalità specifiche per una determinata applicazione, c'è la possibilità di poter inserire all'interno di un materiale prettamente strutturale un secondo materiale che può essere a sua volta una struttura atta ad assolvere ad specifica funzione, tale che l'intera struttura abbia un vantaggio dalla funzionalità apportata dalla struttura aggiunta.

In tal caso si parla di composti ibridi

### **2.2.1 Proprietà sensoristiche ed attuative**

Le capacità sensoristiche rappresenta una delle funzionalità più desiderabili che possa avere un materiale intelligente, permettendogli così di sentire direttamente eventuali deterioramenti e potenziali danni anticipatamente in maniera da prevenire eventi catastrofici. Di solito lo stato di salute di un componente strutturale viene esaminato mediante un'ampia gamma di tecniche diagnostiche non distruttive (NDE). La maggior parte di tali tecniche, come l'uso delle correnti parassite (eddy-current), la termografia, la shearografia, i liquidi penetranti o la radiografia necessitano di tempo per effettuare l'ispezione e spesso non è possibile fare le analisi sul campo, ma bisogna smontare il pezzo che si vuole esaminare e portarlo in laboratorio.

Per superare tali difficoltà negli ultimi anni sono stati sviluppati materiali multifunzionali con capacità di monitoraggio strutturale intrinseche finalizzati a permettere un'ispezione autonoma della struttura integra per una maggiore sicurezza ed un minor costo di manutenzione [60].

I sistemi di monitoraggio strutturale hanno basi comuni con le tecniche diagnostiche non distruttive, infatti molte di tali tecniche possono essere adattate come sistemi di monitoraggio strutturale adattando o inglobando nella struttura che si vuole monitorare i sensori.

Questi sistemi complessi di sensori possono essere integrati a capacità di analisi dei segnali e trasmissione dati al fine di ottenere un sistema di valutazione complessivo autonomo che lavori in real-time.

In particolare tali compositi multifunzionali si possono basare sull'inclusione di sensori piezoelettrici [61], fibre ottiche [62], e sistemi micro elettro-meccanici (MEMS) [63].

Su tali possibilità la ricerca scientifica è stata molto proficua negli ultimi quindici anni come si evince dalla notevole produzione di pubblicazioni.

### 2.2.2 Materiali Piezoelettrici

I materiali piezoelettrici monolitici sono uno dei materiali che più comunemente sono stati impiegati per realizzare dei compositi intelligenti. La proprietà di piezoelettricità viene conferita a dei materiali di natura ferroelettrica o ceramica, che vengono sottoposti ad un intenso campo elettrico durante la loro realizzazione, tale da indurre nel materiale un allineamento permanente dei dipoli elettrici.

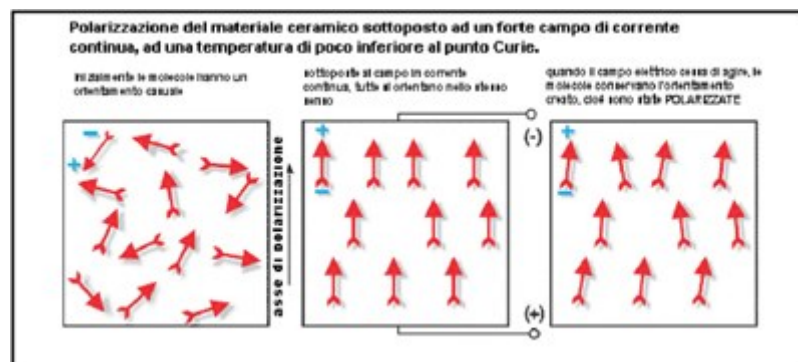


Figura 26 Metodo di induzione della piezoelettricità

Così avviene che quando il materiale viene sottoposto ad un campo elettrico esterno tali dipoli reagiscono con delle forze attrattive o repulsive capaci di produrre cambiamenti alla forma del materiale. Tali cambiamenti sono strettamente dipendenti dalla direzione del campo elettrico esterno perciò applicando un capo elettrico nella direzione dei dipoli si ottiene un allungamento o strizione del materiale in tale direzione, mentre nella direzione perpendicolari il materiale

presenterà delle deformazioni opposte. Tale comportamento è stato proposto per varie applicazioni nel settore aeronautico per funzionalità di tipo attuativo. Ad esempio Hagood e Bent [64] hanno messo delle fibre ceramiche piezoelettriche all'interno di una matrice epossidica realizzando una lamina attiva che può essere inglobata all'interno di un laminato in composito.

Ulteriormente i materiali piezoelettrici presentano anche la funzionalità inversa, ovvero se sottoposti ad uno stress meccanico in una direzione, alle estremità in cui lo stress viene applicato si genera una differenza di potenziale elettrico. Un'eventuale applicazione di tale caratteristica è rappresentata dalla possibilità di inglobare tali materiali sulla superficie o all'interno di una struttura, monitorando lo stato di strain della struttura e valutando i segnali elettrici che tali materiali producono, come è stato proposto da Fick ed al [65], ove i materiali piezoelettrici sono stati utilizzati come sensori per il controllo attivo delle vibrazioni nelle pale di un rotore di un elicottero.

### 2.2.3 Fibre ottiche

La capacità di rilevare lo stato di strain in un materiale composito può essere implementata attraverso l'incorporazione di fibre ottiche in modo da formare una rete interna distribuita di sensori di strain. Infatti sull' rivestimento esterno della fibra ottica è possibile incidere un reticolo ottico di Bragg con un passo definito. Il rivestimento esterno è fatto in silicio puro, mentre la parte interna della fibra, il core, è fatto in silicio drogato con germanio. I due materiali hanno un indice di rifrazione diverso, quindi all'interno della fibra ottica un fascio di luce monocromatico può subire infinite riflessioni che fanno sì che tale fascio resti confinato all'interno della fibra ottica.

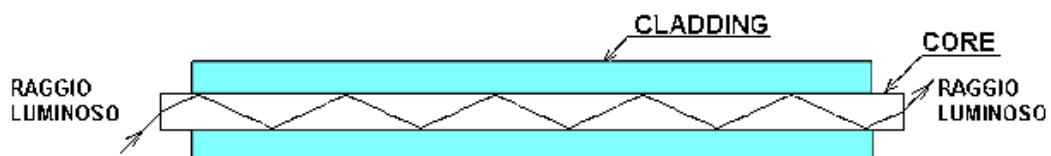
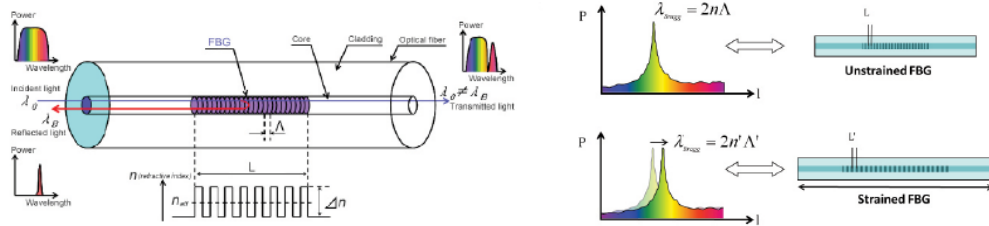


Figura 27 Schema di una fibra ottica

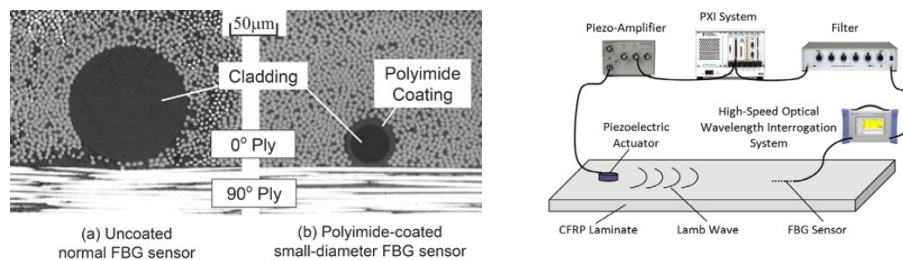
La presenza di un reticolo di Bragg fa sì che si crei un'interferenza. I reticoli di Bragg sono particolari filtri foto-inscritti nel core della fibra che permettono la riflessione del segnale ottico ad una specifica lunghezza d'onda.

Deformazioni meccaniche e/o variazioni di temperatura della fibra ottica causano la variazione di lunghezza d'onda del segnale riflesso[66]



**Figura 28 Schema funzionamento di un reticolo di Bragg**

Oltre alla misura degli strain, i reticoli di Bragg sono stati utilizzati da Okabe ed al. [67] all'interno di un composito per determinare la formazione di cricche nella direzione trasversa quando il composito è stato sotto posto ad una prova meccanica. I reticoli di Bragg sono stati proposti da Takeda ed al. [68] per determinare l'insorgere di delaminazioni in un composito in carbonio.



**Figura 29 Uso di fibre ottiche per rilevare delaminazioni: a) Incorporazione nel composito, b) schema di funzionamento**

Il setup proposto prevedeva la generazione delle onde di Lamb mediante un attuttore piezoelettrico che viaggiavano lungo il pezzo in composito e successivamente tali onde venivano acquisite mediante dei reticoli di Bragg. Analizzando gli spettri durante una prova a flessione a quattro punti gli autori hanno

osservato una correlazione tra la forma dello spettro e l'estensione della delaminazione.

#### 2.2.4 Leghe a memoria di forma

L'ibridizzazione dei materiali compositi con delle leghe a memoria di forma va oltre la possibilità di inserire tali materiali come attuatori, trova impiego anche per migliorare delle proprietà strutturali intrinseche del composito come ad esempio la resistenza all'impatto.

Tale proprietà può essere migliorata inserendo all'interno del composito dei fili di lega metallica con la caratteristica di essere a memoria di forma. Infatti tali materiali presentano un comportamento super elastico che può essere sfruttato per limitare l'insorgere di delaminazioni nel composito in caso di urti a bassa velocità. Il comportamento super elastico dei metalli a memoria di forma si determina dalla transizione che tale materiale può subire tra due differenti strutture cristalline che si determina quando il materiale è sottoposto ad un carico esterno.

Se si analizza tale transizione sul piano stress-strain si nota un'ampia isteresi che evidenzia pertanto la capacità di tali materiali ad assorbire energia.

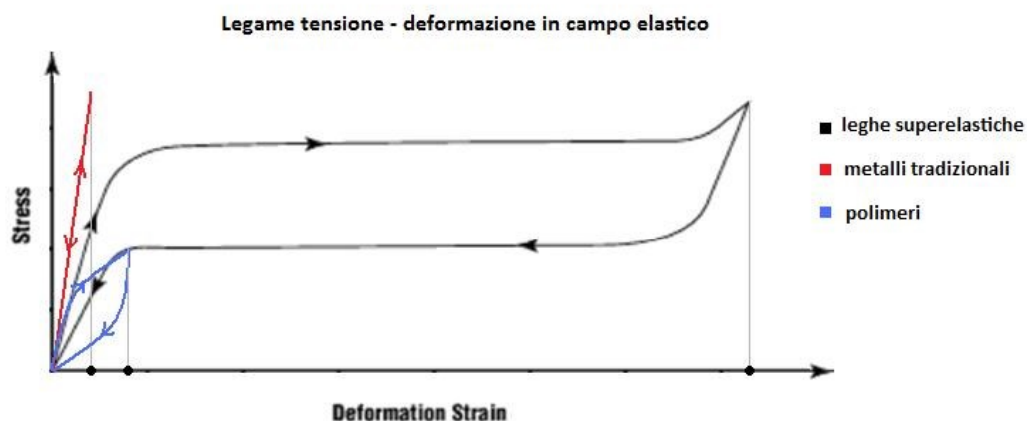


Figura 30 Risposta stress-strain di un lega a memoria di forma

L'idea di utilizzare le leghe a memoria di forma come rinforzo nei materiali compositi fu proposto per la prima volta da Rogers and Robertshaw nel 1988 [69]. Una esaustiva trattazione sullo stato dell'arte dell'uso delle leghe a memoria di forma nei compositi per la riduzione del danno da impatto è stata redatta da Angioni [70].

### **2.2.5 Recupero e Stoccaggio di Energia**

La possibilità di realizzare strutture auto alimentate che non necessitano di alcuna ulteriore fonte di energia esterna e che magari riescano anche a generare energia elettrica resta un ambizioso obiettivo nello sviluppo delle prossime generazioni di materiali intelligenti. Su queste basi moltissimi lavori sono stati indirizzati verso la produzione di materiali multifunzionali capaci di estrarre energia dalle deformazioni meccaniche o dalle vibrazioni e di convertirle in energia elettrica che si sarebbe potuta immagazzinare o utilizzare per altri scopi.

Tale particolare capacità può essere realizzata sfruttando le sollecitazioni meccaniche per deformare un materiale piezoelettrico o per generare spostamenti in un spira elettromagnetica. Umeda ed al [71] hanno studiato l'efficienza di un generatore basato su materiali piezoelettrici capace di trasformare l'energia meccanica degli impatti in energia elettrica.

La sperimentazione consisteva nel misurare le caratteristiche dell'energia elettrica prodotta da un materiale piezoelettrico colpito da una palla d'acciaio. I dati raccolti venivano comparati con un circuito elettrico usato come modello. In tal modo è stato possibile stimare che l'efficienza della trasformazione dall'energia meccanica ad energia elettrica risultava essere del 33% (circa tre volte maggiore di quella che si ottiene normalmente nelle celle fotovoltaiche). Se la frequenza di risonanza del materiale piezoelettrico viene determinata in modo tale da essere in sintonia con le vibrazioni ambientali il sistema può aumentare la sua efficienza di un ulteriore 25% [72].

Una particolare struttura composita multifunzionale è stata sviluppata da Churchill ed al [73], inglobando delle fibre allineate di materiale piezoelettrico in una matrice polimerica per vedere se tale sistema potesse alimentare un sensore wireless al posto

delle batterie. Il test del sistema fu eseguito con dei cicli meccanici a diverse frequenze e l'energia elettrica viene accumulata in un condensatore. Con tale sistema gli autori sono riusciti ad accumulare una carica di  $47\mu\text{F}$  con una potenza di  $0,75\text{mW}$ .

Un ulteriore esempio di struttura composita multifunzionale con la capacità di produrre ed immagazzinare energia è stata esaminata da Kin ed al. [74].

Usando un inchiostro a base di nanoparticelle di rame ha stampato degli elettrodi su un film polimerico al fine di poter connettere un modulo solare a film sottile con una batteria anch'essa a film sottile. Tale layer è stato poi inglobato in un laminato, dimostrandone la possibilità dell'integrazione per ottenere un materiale composito multifunzionale con capacità di immagazzinamento dell'energia.

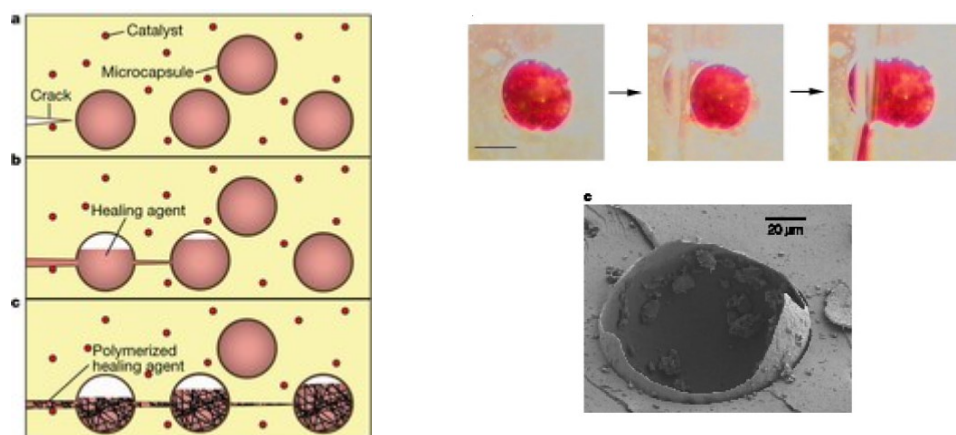
#### **2.2.6 Materiali Autoriparanti**

La possibilità rendere capace un materiale di ripararsi da un danno di tipo meccanico o generato per via termica senza la necessità di un intervento umano permette di aumentare considerevolmente la durata di una struttura in composito. Per questo motivo negli ultimi dieci anni si sono moltiplicati gli studi su tale obiettivo.

Una soluzione, ripresa poi in parecchi altri studi, è stata sviluppata da White e Sottos[75] e propone un di disperdere all'interno della matrice epossidica delle microcapsule contenenti dicitlopentadiene, ed un catalizzatore.

Nel generarsi una cricca nella matrice, incontra una microcapsula che viene a sua volta rotta e rilascia l'agente che riempie la fessurazione e reagendo con il catalizzatore presente nella matrice, reticola e ripara la cricca stessa.





**Figura 31 Schema funzionamento sistema di autoriparazione con microcapsule [102]**

Sono stati fatti diversi studi per valutare l'efficienza di tale sistema, attraverso test eseguiti su campioni sottoposti a frattura mediante lo standard del “*double cantilever beam*” e di cui è stata verificata poi la capacità di recupero. Sono stati trovati valori fino al 75%.

In un successivo lavoro [76] gli stessi autori hanno proposto una soluzione che superasse la limitazione della riparazione che può essere fatta una sola volta con il sistema delle capsule, attraverso un rete di vasi capillari contenente l'agente riparante, che renderebbe il meccanismo di riparazione utilizzabile ogni volta che ce ne fosse necessità.

Ulteriormente l'aggiunta di fili in lega a memoria di forma può aiutare il processo di riparazione potendo andare ad agire in maniera localizzata sia meccanicamente che termicamente sfruttando le proprietà meccaniche e termoelettriche di tali leghe. [77]

Kirk ed al.[78] hanno proposto una soluzione alternativa basata sulla inclusione di capsule di nanosilice impregnati di epossido ed indurente e posti in modo formare dei canali separati ed in caso di cricca i due elementi vengono a contatto e si attiva la reazione per la riparazione. I risultati sperimentali ottenuti con tale tecnica hanno però dimostrato una scarsa efficienza a causa soprattutto della poca disponibilità del materiale riparante. Una variante ha considerato la possibilità di usare delle microfibre di silice impregnate di epossido ed indurente. [79].

Seppur l'obiettivo di avere sistemi autoriparanti resti un interessante via per sviluppo di materiali intelligenti con funzionalità di alto livello, va sottolineato che

le soluzioni proposte mantengono ancora un elevato grado concettuale e che nella traduzione in realtà da luogo ancora a complessi problemi di realizzazione.

Nel Capitolo 7 della parte sperimentale verrà illustrata l'attività svolta su tale problematica ed i risultati ancora preliminari circa la possibilità di realizzare un sistema di autoriparazione basato su microcapsule all'interno di un laminato in composito.

## Capitolo 3

### Compositi Multiscala

L'inclusione di nanomateriali all'interno di un polimero permette di aggiungere allo stesso nuove caratteristiche funzionali che ampliano le possibilità d'impiego del polimero.

Resta tuttavia il problema che in un polimero nanocaricato non si riesce ad implementarne le proprietà meccaniche in modo da poter sostituire i classici materiali strutturali, quindi per poterne sfruttare appieno le funzionalità aggiuntive apportate dalla nanocarica è possibile pensare di utilizzarli come matrici nei compositi fibrorinforzati.

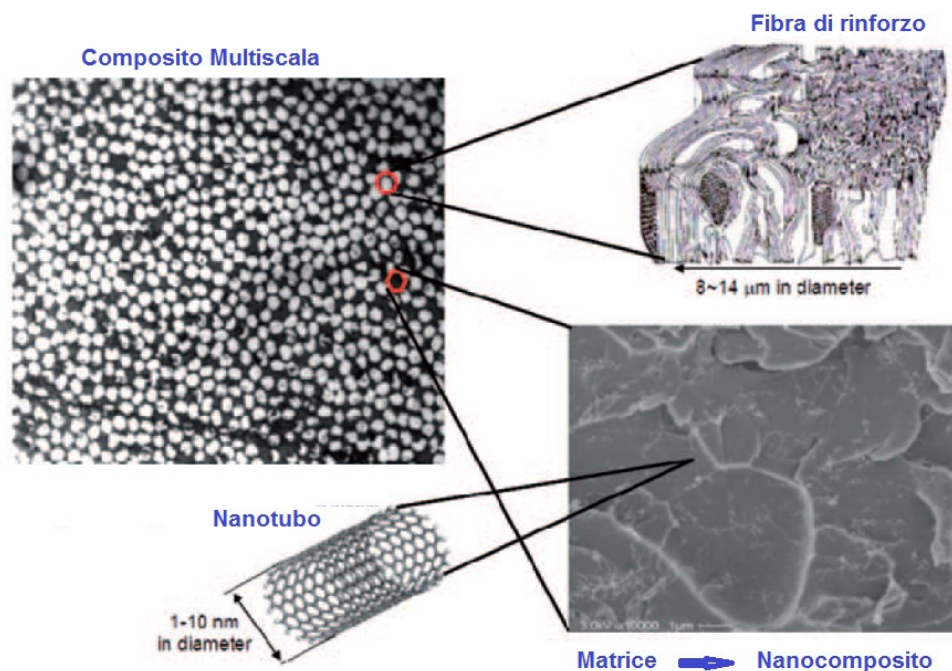


Figura 32 Schema di un composito multiscala

Tale approccio può dar luogo a sistemi compositi che manifestano proprietà aggiuntive che derivano da effetti di sinergia dall'accoppiamento dei diversi materiali.

E' proprio dalla combinazione di differenti materiali con differenti scale di grandezze (micro, nano e macro) che si riesce a sviluppare una nuova classe di materiali compositi avanzati, comunemente denominati come compositi multiscala [80].

Grazie allo sviluppo di materiali compositi avanzati multiscala è possibile l'implementazione di nuove funzionalità intrinseche rispetto agli usuali materiali compositi sia nell'ambito prettamente strutturale, delle performance meccaniche, per esempio il miglioramento della adesione tra le lamine al fine di ridurre la delaminazione [81], oppure il miglioramento della resistenza degli urti e dello smorzamento acustico [82] sia in ambito non strutturale ma di natura funzionale tale da rendere tali materiali "intelligenti" così da poter avere materiali autoriparanti, sensienti per eventuali danni subiti, capaci di immagazzinare energia elettrica

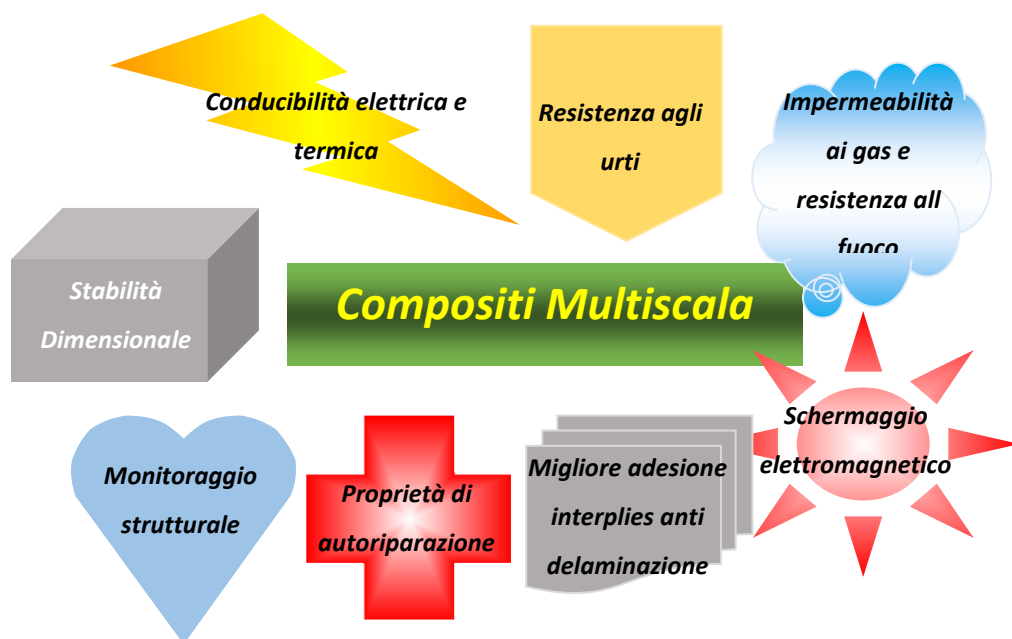


Figura 33 Possibili implementazioni di proprietà nei compositi multiscala

### **3.1 Metodi per la realizzazione di compositi multiscala**

Il processo di realizzazione di un composito multiscala prevede due fasi fondamentali:

- L'incorporazione delle nanocariche (o nella matrice o sulla superficie delle fibre)
- L'impregnazione delle fibre di rinforzo con la matrice

Un'approccio percorribile per la realizzazione di un composito multiscala può essere quello di disperdere la carica nanometrica nel polimero, realizzando così un nanocomposito, e successivamente usare tale nanocomposito per impregnare le fibre di rinforzo.

Un secondo approccio per la realizzazione di un composito multiscala consiste inizialmente nel distribuire le nanoparticelle sulla superficie delle fibre mediante uno spray, oppure ricorrere all'innesto mediato da una specie chimica che fa da ponte, per elettroforesi o addirittura facendo crescere i nanotubi direttamente sulle fibre stesse, dopodiché procedere con l'infusione della matrice pura.

Le differenti tecniche realizzative di materiali compositi multiscala sono stati riassunti nella seguente tabella:

<i>Tecnica</i>	<i>Vantaggi e Svantaggi</i>
Dispersione nanocarica nella matrice	Applicabile per qualsiasi sistema di nanocarica, matrice e fibra. Occorre controllare la dispersione
Accrescimento delle nanostrutture direttamente sulla fibra	Si ottiene una ottima dispersione, ma occorre un setup specifico e si ottengono piccole quantità.
Spray	Tecnica semplice, ma che non garantisce una uniformità nella dispersione ed in più prevede l'uso di solventi che possono interferire negativamente per le proprietà finali del composito
Deposizione per Elettroforesi	Tecnica applicabile solo nel caso di nanoparticelle funzionalizzate e fibre di carbonio
Afferraggio chimico	Le nanoparticelle vanno funzionalizzate così come la superficie delle fibre, processo lungo ed applicabile su piccole scale







**Tabella 1 Riepilogo tecniche di realizzazione di compositi multiscala**

### 3.2 Sistemi di dispersione dei nanomateriali nella matrice

La dispersione di nanocariche all'interno del polimero è il metodo più usuale per incorporare nanomateriali all'interno di un composito multiscala. I nanomateriali, specialmente le nanofibre o i nanotubi di carbonio hanno una forte tendenza ad agglomerarsi. Lo scopo del processo di dispersione è pertanto la rottura degli agglomerati in modo da separare i singoli nanomateriali e di distribuirli in modo uniforme all'interno del polimero.

La difficoltà del processo di dispersione aumenta con l'aumentare della superficie relativa della nanostruttura; definita aspect-ratio. Infatti le forze che tendono ad aggregare le varie nanostrutture sono forze di tipo Van der Waals e diventano molto consistenti a causa dell'elevata superficie di contatto che si manifesta tra particelle di ridotte dimensioni.

Infatti man mano che diminuiscono le dimensioni geometriche di una particella le proprietà fisico- chimiche dovute agli atomi di superficie assumono un ruolo man mano sempre più importante rispetto a quelle di volume.

	1 shell	2 shell	3 shell	4 shell	5 shell	7 shell
Full-shell clusters						
Total N° of atoms	13	55	147	309	561	1415
Surface atoms (%)	92	76	63	52	45	35

**Figura 34 "Effetto Nano"**

Un effetto immediato di tale comportamento è l'aumento repentino della viscosità della miscela di polimero e nanoparticelle, man mano che le particelle vengono disperse.

Infatti durante il processo di dispersione gli agglomerati vengono ridotti pertanto la superficie esposta delle particelle con la matrice aumenta da cui si deriva una maggior frizione e quindi un aumento della viscosità.

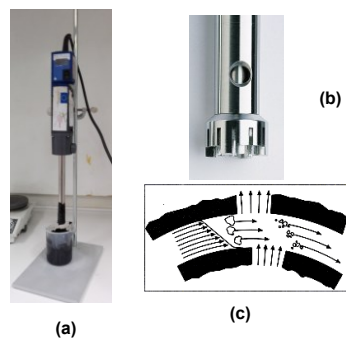
Pertanto per avere un'azione disgregante si può operare meccanicamente mediante:

- Omogeneizzatore ad alta velocità (Ultraturrax)

- Ultrasonificazione
- Mulino a 3 rulli
- Estrusione con bi-vite

### 3.2.1 Ultraturrax

Un sistema di dispersione meccanica utilizzabile per sistemi la cui viscosità finale si mantiene intorno a 1 Pas è un sistema denominato Ultraturrax basato su un sistema rotativo ad altissima velocità (fino a 45000 rpm) di un rotore e di uno statore:



**Figura 35 Ultraturrax**



**Figura 36 Ultraturrax  
(dettaglio testa)**

La componente più importante dell'apparecchio risulta essere la testina di dispersione che si costituisce di uno statore e di un rotore. L'elevato numero di giri del rotore provoca il risucchio assiale del fluido nella testina di dispersione che viene quindi spinto radialmente attraverso le fessure del rotore-statore. L'accelerazione impressa esercita sul materiale delle notevoli forze di tensione e di spinta. Nella fessura tra il rotore e lo statore ha origine inoltre una forte turbolenza



che fa miscelare il liquido in modo ottimale. Il funzionamento della testina di dispersione è illustrato in Figura 10 e Figura 11.

Lo shear stress  $\tau$  [Pa] esercitato sulla carica è dato dalla seguente relazione:

$$\tau = \mu * \gamma \quad (1.3)$$

ove  $\mu$  [Pa\*sec] è la viscosità della soluzione e  $\gamma$  [sec<sup>-1</sup>] è lo shear rate. Lo shear rate si può calcolare attraverso l'equazione:

$$\gamma = 2\pi * R_{PM} * D_{ROT} (D_{STAT} - D_{ROT}) * 60 \quad (1.4)$$

ove  $R_{PM}$  è il numero di giri al minuto mentre  $D_{STAT}$  e  $D_{ROT}$  sono rispettivamente i diametri esterno del rotore ed interno dello statore (Figura 11).

Fissato il numero di giri e misurata la viscosità risulta pertanto possibile determinare anche lo shear stress esercitato sulle nanoparticelle.

### 3.2.2 Ultrasonificazione

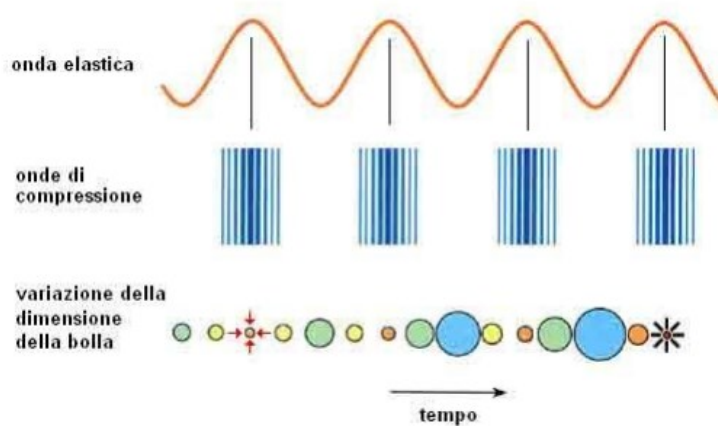
Il suono è un'onda di compressione ed espansione prodotta in seno alla materia gassosa, liquida o solida.

Possiamo percepire queste onde direttamente con l'udito se hanno frequenze circa da 20 Hertz a 16 kHz

L'irradiazione ultrasonica nei liquidi produce un fenomeno denominato cavitazione, ovvero la creazione ripetuta di microbolle all'interno di un liquido, a cui segue la loro implosione. Le bolle possono essere create dall'espansione e dalla contrazione di una bolla di gas intrappolata nel campo degli ultrasuoni per parecchi cicli, finché le bolle non raggiungono l'energia sufficiente per collassare durante l'onda di compressione. Questo fenomeno prende il nome di cavitazione stabile. Quando la bolla contiene, invece, la fase di vapore del liquido e perdura solamente per uno o pochi cicli di pressione, la cavitazione è detta transiente.

Mentre l'ultrasuono attraversa un liquido, i cicli di espansione esercitano una pressione negativa sul liquido, allontanando le molecole l'una dall'altra. Se l'ultrasuono è sufficientemente intenso, il ciclo di espansione può generare cavità nel liquido. Questo accade quando la pressione negativa supera la resistenza alla trazione (lo sforzo massimo che un materiale può sostenere da un carico d'allungamento senza strapparsi) del liquido, che varia secondo il tipo e la sua purezza.

Quando un'onda incontra un mezzo liquido si formano zone ad alta e bassa pressione tra le quali si creano bolle di gas, il cui volume aumenta progressivamente fino ad un punto in cui implodono. Lo sviluppo della cavità dipende dall'intensità del suono.



**Figura 37 Fenomeno della cavitazione**

Quando le bolle di cavitazione implodono in liquidi irradiati, la loro compressione è così rapida che una piccola quantità di calore viene dissipata dalla cavità durante il suo collasso. Il liquido circostante, d'altra parte, è ancora freddo ed estinguerà prontamente la cavità riscaldata. Così, viene prodotto un punto caldo (hot spot), di breve durata, localizzato in un liquido freddo, questo punto caldo ha una temperatura approssimativa di 5000 °C

**Sonicator** Per ottenere l'ultrasuono viene applicata una corrente elettrica alternata ad un materiale piezoelettrico fissato alla parete di un contenitore. Un sonicator consiste di un generatore di corrente, di un convertitore per trasformare l'energia elettrica in energia meccanica, e di sonde che amplificano la vibrazione prodotta. Il generatore fornisce impulsi di energia ad alto voltaggio e ad alta frequenza, trasformando la normale corrente alternata a 220 volt e 50 Hz in energia elettrica a circa 1000 V e 20.000 Hz.

Il convertitore trasforma l'energia elettrica ad alta frequenza proveniente dal generatore in vibrazione meccanica alla frequenza specifica (20 kHz).

Le sonde amplificano la vibrazione longitudinale prodotta dal convertitore. Le sonde in titanio, che servono per irradiare e concentrare energia nel liquido ad esse immediatamente circostante, sono disponibili in varie dimensioni.

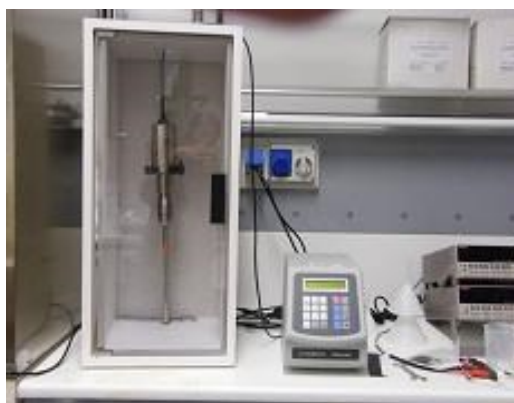
Nello specifico il processo di dispersione di nanomateriali dipende fortemente da diversi parametri.

La qualità della dispersione in genere migliora con l'aumentare del tempo e dell'energia trasferita al sistema.

Ulteriormente la dispersione è influenzata dalla viscosità del sistema e quindi anche dalla sua temperatura.

Anche nella dispersione eseguita mediante sonicazione, come in tutti i processi di dispersione, si evidenzia l'aumento della viscosità del sistema che si sta caricando. In tal caso è importante, al fine di ottenere una soluzione omogenea, che la viscosità del sistema resti a livelli entro cui sono ancora possibili flussi convettivi che determinano l'omogeneizzazione della dispersione su tutto il volume.

Il sonicatore usato è un ultrasonic probe ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un converter e una sonda o puntale (probe o tip). Il funzionamento elettrico dell'apparecchio e la descrizione su come le onde si propagano nel mezzo sono analoghe a quelle precedenti tuttavia, in questo caso, è il puntale ad avere delle microvibrazioni ad alta frequenza che causano i fenomeni di pressione-depressione e conferire l'energia vibrazionale. Il sonicatore utilizzato è un VC505® fornito dalla Sonics Vibra-Cell e dotato di una "solid probe" lunga 254 mm con diametro di 13 mm. Tale sonda è infatti adatta per applicazioni che trattano volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 250 ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.



**Figura 38 Sonicatore Sonic VC 505**

Il sonicatore pertanto funziona bene per sistemi molto liquidi ovvero con viscosità inferiori ai 300 mPas poiché è fondamentale che si formano le correnti convettive intorno la tip che fanno sì che ci sia sempre del materiale attaccato alla stessa.

### 3.2.4 Calandratura

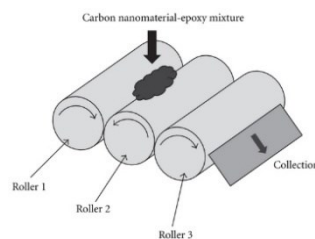
E' un ulteriore sistema meccanico di dispersione che sfrutta la possibilità di disperdere particelle in un mezzo mediante la creazione di elevati sforzi di taglio ottenuti facendo ruotare dei rulli contrapposti con una differenti velocità e ad una distanza controllata elettronicamente che può arrivare fino ai  $5\mu\text{m}$  si possono indurre degli alti shear meccanici che riescono a disgregare i cluster di nanotubi fino ad ottenerne una dispersione a cluster molto piccoli, dell'ordine del  $\mu\text{m}$ .

Tale sistema di dispersione può essere usato come step successivo al un processo di se la dispersione che si è ottenuta ha raggiunto una viscosità elevata che non consente più la formazione dei flussi convettivi necessari ad omogeneizzare l'intero batch, o in sistemi in cui si vuole disperdere una grande quantità di nanotubi (è l'unico modo per realizzare sistemi con una carica elevata fino al 10% [83]).

Vedi ad esempio sistemi la cui viscosità iniziale è già alta ( $>1\text{ Pas}$ )



**Figura 39 Three roll mill**



**Figura40 Three roll mill schema**

Questa tecnica può essere utilizzata per ottenere grandi quantità di sistemi nanocaricati ed è pertanto più adatta per un utilizzo in ambito industriale.

### 3.2.5 Estrusione

Nel caso di polimeri termoplastici, l'approccio più comune per disperdere nanomateriali al loro interno è di farlo mediante il processo di estrusione con un estrusore.

Il processo consiste essenzialmente nell'introdurre il materiale sotto forma di granuli ("pellet") o in polvere, attraverso una tramoggia (d) (fig17), e nello spingerlo attraverso una vite senza fine (c) semplice o doppiaverso la testa di estrusione provvista alla sua estremità di una sagoma (a) ("matrice" o "filiera"). Durante la fase di miscelazione il calore prodotto dall'attrito con le pareti dell'estrusore e da resistenze elettriche ne causano la "fusione" (nel caso di polimeri cristallini) o il "rammollimento" (nel caso di polimeri amorfi o semicristallini). All'uscita dalla matrice il materiale viene raffreddato.

Una trattazione maggiormente dettagliata del processo di estrusione viene riportata nella seconda parte del presente lavoro di tesi, laddove vengono esaposte le attività sperimentali in merito alla carica delle matrici termoplastiche caricate con nanotubi di carbonio (cap 5)

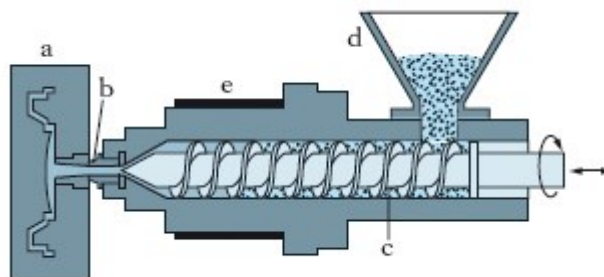
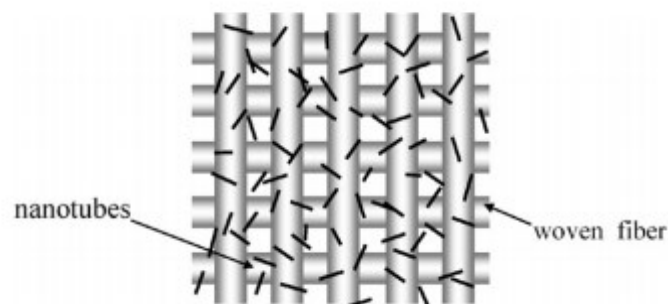


Figura 41 Processo di estrusione

### 3.3 Dispersione delle nanocariche sulle fibre

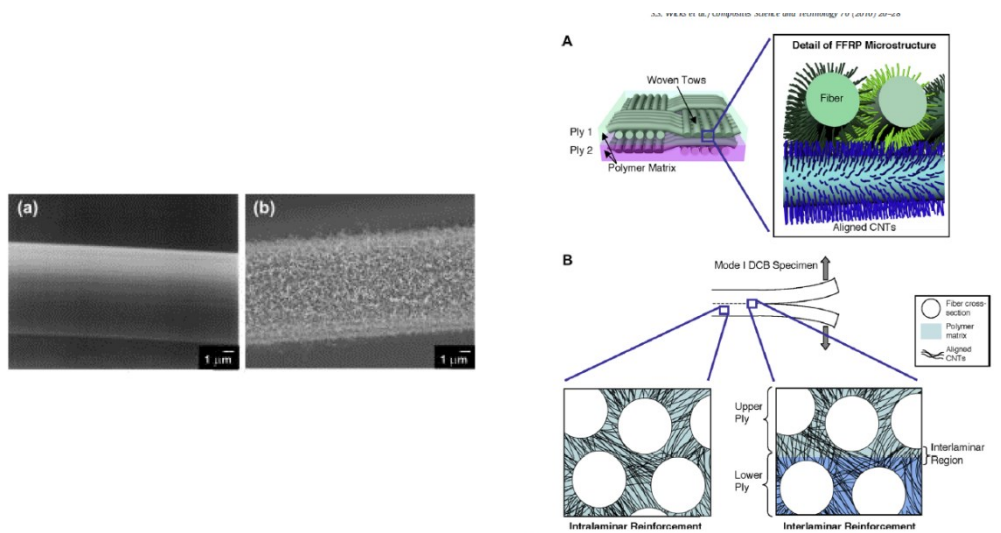
Un modo alternativo per superare i problemi connessi con la dispersione delle nanocariche nella matrice e della sua incorporazione con le fibre di rinforzo, è quello di inserire in maniera distribuita i nanomateriali direttamente sulle fibre.

Sono stati proposti diversi metodi, iniziando dal metodo più semplice ed intuitivo; ovvero quello di disperdere mediante spray i nanotubi direttamente sul tessuto dopo averli dispersi in un solvente è stato proposto nel lavoro [84]:



**Figura 42 Metodo di realizzazione di un composito multiscala mediante dispersione delle nanocariche sulle fibre [84]**

Un metodo più complesso prevede la crescita dei nanotubi direttamente sulle fibre di carbonio mediante una camera CVD [85] finalizzato al miglioramento della adesione interlaminare.



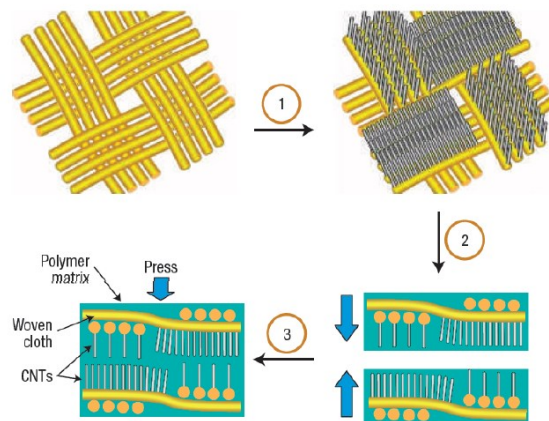
**Figura 43 Composito multiscala con nanotubi di carbonio accresciuti sulle fibre di rinforzo [85]**

Un esempio di tale processo si trova nel lavoro condotto da Sager ed al. [86], finalizzato a valutare la resistenza al taglio di compositi con fibre di carbonio sulla cui superficie erano stati fatti accrescere nanotubi con differenti morfologie. Tale studio evidenzia che le fibre con nanotubi accresciuti in maniera casuale presenta un incremento della resistenza al taglio del composito pari al 71%, mentre con le fibre su cui sono stati fatti accrescere i nanotubi in maniera orientata, tale valore scende all'11%.

Il comportamento alla frattura di compositi con nanotubi è stato studiato da Hung ed al. [87], che hanno analizzato le superfici di frattura nei compositi multiscala.

L'esame al microscopio elettronico dimostra che tali superfici sono profondamente influenzate dalla presenza di una fase nanometrica all'interno del composito. Risulta evidente che sia le proprietà meccaniche dei nanotubi che l'aumento dell'area interfacciale da essi apportata determinano l'aumento delle proprietà meccaniche dell'intero sistema.

Un ulteriore approccio finalizzato al miglioramento delle proprietà meccaniche trasversali di un composito tradizionale viene descritto in un articolo di Veedu ed al [88], in cui viene presentata la possibilità di far accrescere delle foreste di nanotubi sulle zone interlaminari di diversi strati di tessuto in Sic.

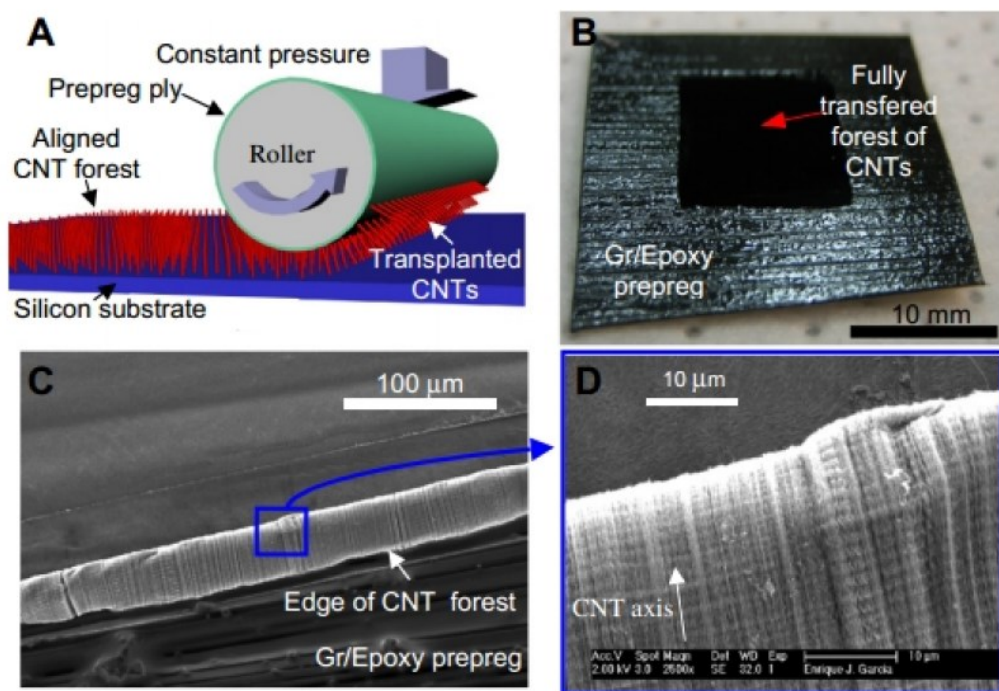


**Figura 44** Composito multiscala con nanotubi accresciuti nelle zone interlaminari [88]



Si può vedere dalla figura sopra, che in tale sistema si viene a creare un sistema di connessione tra i vari strati che ne aumenta pertanto la resistenza al taglio dell'intero composito.

Un approccio più complesso invece è quello proposto nel lavoro: [89] nel quale una foresta di nanotubi accresciuti verticalmente su di un supporto in silicio vengono trasferiti dal supporto di accrescimento alla faccia impregnata di un tessuto preimpregnato mediante un processo di sovrapposizione.



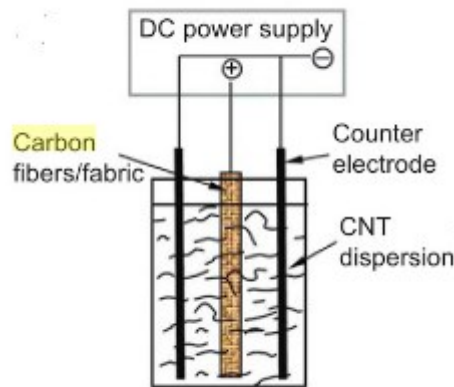
**Figura 45 Processo di realizzazione di un composito multiscale mediante trasferimento di nanotubi orientati [89]**

Le immagini al microscopio elettronico evidenzia che l'insieme di nanotubi allineati verticalmente sono stati trasferiti sulla superficie del preimpregnato senza perderne l'orientamento e senza rompere i nanotubi.

I test hanno mostrato un incremento della resistenza a frattura grazie ad un aumento dell'energia accumulata del 100% per il modo I e del 300% per il modo III, perché si ha un aumento delle capacità di deformazione plastica grazie all'effetto legante dei nanotubi.

Infine l'approccio proposto nel lavoro [90] viene proposto un metodo per depositare i nanotubi su tessuto di carbonio mediante un processo di elettroforesi.

I nanotubi sono stati funzionalizzati con una specie con carica negativa e disciolti in una soluzione liquida in cui sono immersi due elettrodi, il tessuto di carbonio è collegato all'elettrodo positivo pertanto i nanotubi vanno a depositarsi sulla superficie del tessuto.



**Figura 46 Schema distribuzione dei nanotubi sulle fibre mediante elettroforesi [90]**

Va sottolineato che in tutti i metodi proposti, l'operazione di distribuzione delle nanoparticelle direttamente sulle fibre non si riesce ad ancorarle in maniera forte con le fibre.

Il modo per poter fare ciò passa attraverso la funzionalizzazione delle nanoparticelle e della superficie delle fibre con siti tra loro reattivi. I processi chimico fisici per poter far ciò diventano complessi e necessitano di reazioni che richiedono tempi lunghi ed elevate temperature, nonché tali processi sono attuabili solo per limitate quantità di materiali, risultando difficilmente scalabili su di una dimensione industriale.

## **Parte Sperimentale**

La seconda parte del lavoro di tesi è finalizzata ad illustrare l'esperienza sperimentale condotta nello svolgimento di diversi progetti di ricerca finalizzati alla realizzazione di compositi multiscala con funzionalità sia non strutturali quale il monitoraggio strutturale che strutturali, come il self-healing.

Verranno pertanto descritte le modalità di dispersione di nanotubi di carbonio in una matrice termoindurente epossidica, nonché la verifica delle proprietà di piezoresistività implementate.

Tale lavoro è stato condotto all'interno del progetto MIUR denominato **"IMPRESA"** *"Impiego di Materiali Polimerici e compositi per la REalizzazione di Sensori integrati in dispositivi a basso costo in Applicazioni multisettoriali"*, finalizzato allo sviluppo di dispositivi sensoristici che trovano applicazione di maggiore interesse nel settore dei trasporti e ambient monitoring.

In una seconda sezione, la stessa tematica: miscelazione di nanotubi e proprietà piezoresistive viene sviluppata per i polimeri termoplastici.

Tale lavoro fa parte di un secondo progetto MIUR denominato **"FUZI"** *"Sistemi polimerici con FUNZionalitàIntegrate"* in cui si intende sviluppare nuovi materiali intelligenti capaci di monitorare e reagire ai cambiamenti dell'ambiente circostante.

Una terza sezione ha lo scopo di relazionare la sperimentazione e le tecniche individuate per l'integrazione delle due differenti tipologie di matrici polimeriche nanocaricate all'interno di un composito fibrorinforzato al fine di realizzare un composito multiscala avente la capacità di monitorare il proprio stato di tensione se sottoposto ad uno strain meccanico esterno.

Infine una quarta ed ultima parte è destinata a descrivere la realizzazione di un composito in fibra di carbonio avente la funzionalità di autoriparazione (self-healing) mediante la dispersione all'interno della matrice di microsfele contenenti un agente reticolante in grado di riparare una cricca quando essa si forma a causa di una delaminazione.

Tale attività sperimentale è stata sviluppata nell'ambito del progetto europeo denominato **"IASS"** *"Improving the Aircraft Safety by Self healingstructure and protectingnanofillers"*.



## Capitolo 4

### Matrici Termoindurenti Caricate con Nanotubi di Carbonio

I nanotubi di carbonio hanno proprietà meccaniche ed elettriche tali da poter essere sfruttate per creare materiali con nuove funzionalità.

Il presente capitolo ha per oggetto la realizzazione e la caratterizzazione funzionale di matrici polimeriche termoindurenti caricate con nanotubi di carbonio al fine di implementare in un composito la funzionalità di monitoraggio strutturale. Tale funzionalità viene raggiunta grazie alla piezoresistività che il polimero nanocaricato manifesta.

Per cominciare verranno esposti con maggiore dettaglio i meccanismi di conduzione elettrica che si instaurano quando delle nanoparticelle conduttive, e più specificamente dei nanotubi di carbonio, vengono dispersi in un polimero. Verrà fatta una breva trattazione teorica sulla proprietà di piezoresistività che un polimero caricato con nanotubi acquisisce.

La trattazione teorica fa da guida per comprendere le attività sperimentali realizzate per ottenere un sistema piezoelettrico basato su una matrice termoindurente realizzata con una resina epossidica di natura commerciale, selezionata in maniera da rispondere al meglio alle esigenze di carica con nanotubi di carbonio e di manifattura del composito multiscala.

Ne sono state analizzate infine le proprietà di piezoresistività.

#### 4.1 Conducibilità elettrica in un polimero caricato con nanocariche conduttive.

La quasi totalità dei polimeri presentano un comportamento elettrico di tipo isolante, tanto da venire largamente utilizzati in applicazioni ove occorre un elevato livello di isolamento elettrico.

Tuttavia ci sono situazioni in cui sarebbe desiderabile coniugare le caratteristiche fisico meccaniche di un polimero, con un comportamento elettrico di tipo conduttivo, come ad esempio in quelle situazione dove è richiesto un materiale antistatico flessibile.

In generale i polimeri vengono suddivisi secondo il loro grado di conducibilità elettrica in diverse classi: isolanti, antistatici, dissipativi, conduttivi, schermanti e metalli:

<b>Materiale</b>	<b>Resistività Superficiale (<math>\Omega/\square</math>)</b>	<b>Descrizione</b>
Isolanti	$> 10^{13}$	Polimeri base
Anti-statici	$10^9$ to $10^{12}$	Non sono presenti cariche elettrostatiche iniziali (tipicamente sono di colore rosa)
Anti-statici	$10^5$ to $10^9$	Non sono presenti cariche elettrostatiche iniziali
Dissipativi		Prevengono la possibilità di scarica dal contatto con il corpo umano
Conduttivi	$10^3$ to $10^5$	Sono presenti canali di scarica. Tipicamente di colore nero
Schermanti	$1$ to $10^3$	
Carbonio	$10^{-3}$ to $1$	Polvere e fibre
Metalli	$< 10^{-3}$	

**Tabella 2 Classificazione materiali in base alla loro conducibilità elettrica**

I polimeri antistatici sono di norma ottenuti aggiungendo degli additivi che migrano sulla superficie del polimero. Infatti tali additivi hanno una scarsa

solubilità/compatibilità con il polimero in cui vengono messi, pertanto tendono ad affiorare in superficie, dove risultano essere più efficienti. Tali additivi sono conduttivi e generalmente sono metalli o fibrille di carbonio o carbon black. . Essi producono comunque diversi inconvenienti. Infatti, causa le loro dimensioni micrometriche, per ottenere dei valori significativi di conducibilità elettrica occorre utilizzarne una grande quantità che oltre all'aumento di peso determina anche un aumento di volume del polimero e di conseguenza perdita di duttilità.

Per questo motivo i nanotubi di carbonio rappresentano una valida risorsa per ottenere polimeri conduttivi. Infatti grazie al loro elevato aspect-ratio è possibile determinare il valore di conducibilità di un polimero variando in un ristretto range la quantità di nanotubi necessaria.

Esiste una notevole quantità di studi sperimentali condotti sulla conducibilità elettrica di polimeri caricati con nanotubi di carbonio [91],[92],[93],[94]. La caratterizzazione sperimentale di tale comportamento è stata fatta sia per la valutazione della resistenza in corrente continua DC, sia in corrente alternata AC per lo studio dell'impedenza di tali materiali anche ad alte frequenze. Pertanto verranno esposte le tecniche di misura ed i meccanismi di conducibilità che si determinano nei polimeri caricati con nanotubi.

#### **4.2 Misura della conducibilità elettrica in corrente continua**

La resistività elettrica si riferisce alla misura in cui una corrente elettrica continua è fatta fluire attraverso un campione e di cui si misura la caduta di potenziale tra i punti di ingresso e di uscita della corrente.

La legge di Ohm mostra come la corrente che fluisce attraverso un materiale conduttore è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale tra i punti di ingresso e di uscita della corrente, attraverso un fattore di proporzionalità detto appunto resistenza:

$$I = \frac{V}{R} \quad (4.1)$$

dove  $I$  rappresenta la corrente che fluisce nel materiale,  $V$  la differenza di potenziale misurata ed  $R$  la resistenza misurata in ohm



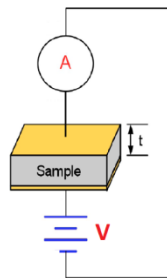
Poiché la resistenza  $R$  del campione dipende dalle resistività intrinseca  $\rho$  del materiale e dalle sue dimensioni geometriche (lunghezza  $L$  e sezione  $A$ ) si può scrivere:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (4.2)$$

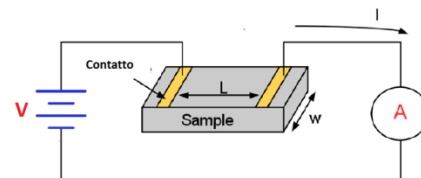
La misura della resistenza viene usata al fine di caratterizzare la resistività in funzione della frazione volumetrica della carica dispersa; pertanto si possono definire due differenti tipi di resistività: una volumetrica  $\rho_v$  ed una superficiale  $\rho_s$ . La resistività volumetrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), come detto sopra, misura l'ostacolo che una corrente incontra a fluire attraverso un materiale, mentre la resistività superficiale ( $\Omega/\square$ ) è la misura della difficoltà che incontra una corrente a fluire attraverso la superficie di un materiale isolante.

Dalle misure sperimentali di resistenza e dalle dimensioni del campione si possono ricavare.

Le seguenti figure mostrano come devono essere configurati i test per ottenere le misure di resistività volumetrica o superficiale rispettivamente [95]



**Figura 47 Schema per misura della resistenza volumetrica**



**Figura 48 Schema per misura della resistenza superficiale**

Se una tensione nota ( $V$ ), viene applicata ad un campione che si vuole caratterizzare e viene misurata la corrente che vi circola, la resistività volumetrica si può ricavare dalla legge di Ohm e dalle caratteristiche geometriche del campione attraverso la:

$$\rho_v = \frac{VA}{It} = \frac{RA}{t} \quad (4.3)$$

ovvero nel caso si voglia determinare la resistività superficiale:

$$\rho_s = \frac{Vw}{IL} = \frac{Rw}{L} \quad (4.4)$$

dove  $A$  è l'area dell'elettrodo,  $t$  lo spessore del campione,  $w$  la larghezza del campione e  $L$  la distanza tra i contatti. La conducibilità elettrica  $\sigma$  è il reciproco della resistività. Usualmente per caratterizzare un polimero caricato con nanotubi di carbonio si determina graficamente l'andamento della conducibilità al variare della frazione (generalmente in massa) di nanotubi dispersi.

### 4.3 Meccanismo della conducibilità elettrica nei polimeri caricati con nanotubi di Carbonio

In un nanocomposito fatto da un polimero con nanotubi, generalmente si assiste alla transizione del sistema da isolante a conduttore elettrico, al crescere della frazione di nanotubi dispersi.

In tale processo di transizione si possono distinguere tre diverse fasi come illustrato della **Figura 49**. Nella regione a bassa concentrazione di nanotubi (regione **I** in **Figura 49**) il nanocomposito mantiene le caratteristiche di isolante elettrico proprie della matrice polimerica, ciò è dovuto all'assenza di agglomerati di nanotubi tali da formare un qualunque percorso percolativo, inoltre la distanza tra nanotubi è maggiore della "distanza critica" oltre la quale si può determinare il passaggio di elettroni per effetto tunnel ( $D > D_t$ ).

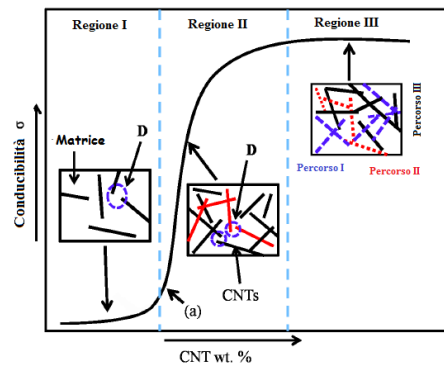
Man mano che la frazione di nanotubi dispersi aumenta, qualche agglomerato di nanotubi o qualche nanotubo isolato iniziano a formare una rete percolativa [96] fatta di percorsi conduttivi. Il punto (**a**) è detta soglia percolativa ed individua l'inizio della **regione II** in cui la proporzione di nanotubi con distanze reciproche uguali o minori della distanza critica ( $D \leq D_t$ ) aumenta rapidamente, determinando una repentina variazione della conducibilità del sistema. E' la regione percolativa, ovvero dove il sistema polimero e nanotubi subisce la transizione da un comportamento elettrico di tipo isolante ad uno conduttivo.

In tale regione la conducibilità può essere espressa come dipendente dalla concentrazione dei nanotubi secondo una legge di potenza:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad (4.5)$$

dove  $\phi_c$  è la concentrazione di percolazione e  $t$  è detto esponente critico e di solito vale  $\approx 2$  per sistemi tridimensionali. Tale equazione è valida ovviamente per  $\phi > \phi_c$  e comunque quando la quantità  $\phi - \phi_c$  è piccola.

L'ulteriore dispersione di nanotubi nel polimero la conducibilità raggiunge un valore massimo che indica una completa formazione di percorsi conduttivi multipli, nel grafico è identificata con la **regione III**.

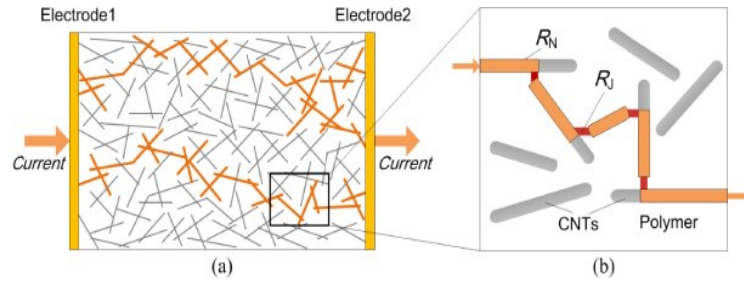


**Figura 49 Andamento percolativo della conducibilità elettrica al variare della carica di nanotubi dispersi**

Un polimero caricato con nanotubi di carbonio inizia ad essere conduttivo quando al suo interno si formano percorsi continui formati dai nanotubi che garantiscano la conduzione elettrica. Pertanto in ciascun percorso la corrente elettrica incontra tre diversi elementi resistenti:

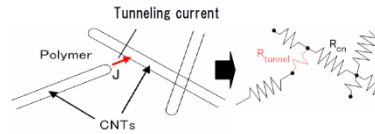
- La matrice polimerica
- I nanotubi
- La resistenza di contatto tra due nanotubi

La matrice polimerica ha una resistenza talmente elevata tale da poter essere trascurata nell'effettivo processo di conduzione, pertanto, come ci si aspetta i contributi sostanziali alla resistenza al passaggio di corrente in un percorso conduttivo è data dalla resistenza propria dei nanotubi e da quella che si ha nel contatto tra di loro.



**Figura 50 Meccanismo della conduzione elettrica realizzata dal network di nanotubi di carbonio**

I nanotubi di carbonio si possono definire degli ottimi conduttori elettrici e tale proprietà deriva proprio dalla loro forma monodimensionale che permette una conduzione di tipo ballistico [97].



**Figura 51 Meccanismo di conduzione tra nanotubi**

Hanno una conducibilità intrinseca ( $\sigma_{CNT}$ ) molto elevata (da  $5 \times 10^3$  a  $10^6$  S/m per i MWCT) [98] [99] pertanto la resistenza intrinseca del tratto di nanotubo coinvolto  $l_{mn}$  nella formazione del percorso conduttivo sarà:

$$R_{CNT} = \frac{1}{\sigma_{CNT}} \frac{l_{mn}}{S_{CNT}} \quad (4.6)$$

ove  $\sigma_{CNT}$  e  $S_{CNT}$  sono rispettivamente la conducibilità e l'area della sezione del nanotubo.

Oltre alla resistenza intrinseca dei nanotubi ci può essere una resistenza dovuta all'effetto tunnel tra due nanotubi posti a distanza  $d$  molto ravvicinata [100]:

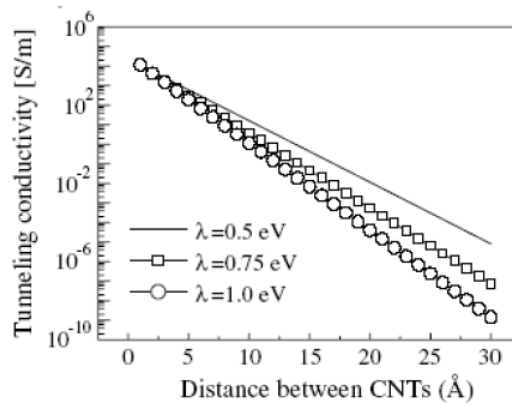
$$R_{tunnel} = \frac{V}{AJ} = \frac{h^2 d}{A\sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\lambda}\right) \quad (4.7)$$

nella formula sopra  $V$  è la differenza di potenziale tra i 2 nanotubi,  $J$  la densità di corrente dell'effetto tunnel,  $m$  ed  $e$  la massa e la carica dell'elettrone,  $h$  la costante di Plank ed infine  $\lambda$  rappresenta l'altezza della barriera di potenziale determinata dalla presenza della resina (in genere compresa tra i 0,5 ed i 2,5eV).

La distanza massima a cui si può avere una qualche probabilità di un fenomeno di "salto" dell'elettrone da un nanotubo ad un altro è di 1nm.

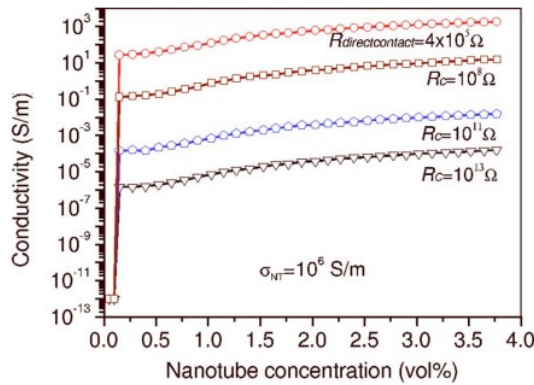
Tale resistenza varia esponenzialmente con la distanza.

Nella fase percolativa la conduzione per effetto tunnel è dominante rispetto a quella di contatto [101],



**Figura 52 Variazione della conducibilità per effetto tunnel al variare della distanza tra nanotubi [99]**

poi al crescere della frazione di nanotubi dispersi la conduzione per contatto diventa dominante [101].



**Figura 53 Influenza della resistenza di contatto tra nanotubi sulla conducibilità del nanocomposito al variare della concentrazione di nanotubi dispersi [101]**

#### **4.3.1 Fattori che influiscono la conducibilità elettrica di un polimero caricato con nanotubi di carbonio**

L'obiettivo primario nello studio della conducibilità dei polimeri caricati con nanotubi di carbonio è di raggiungere la più elevata conducibilità elettrica con la frazione volumetrica di nanotubi minore possibile. Tale traguardo è dettato sia dalla riduzione dei costi del materiale, sia dalla possibilità di ridurre al minimo l'impatto che i nanotubi hanno nelle caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche del polimero. Pertanto dagli innumerevoli studi eseguiti su tali sistemi sono stati identificati i diversi fattori che influiscono sulla conducibilità elettrica di un polimero caricato con nanotubi di carbonio:

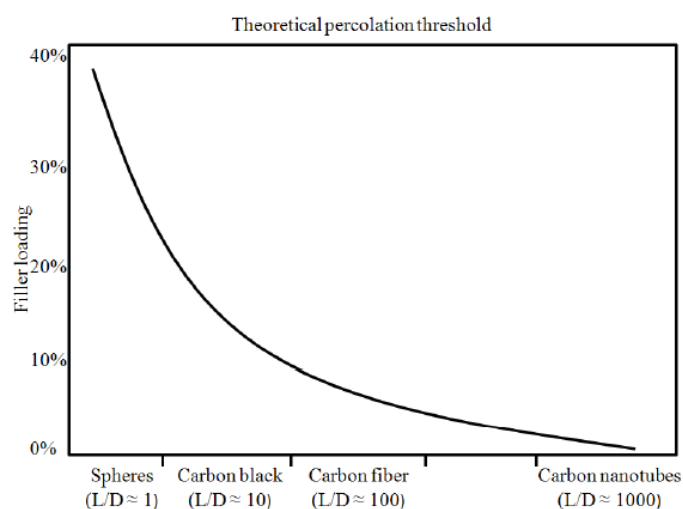
- Soglia di percolazione
- Interazione tra polimero e nanotubi
- Processo di fabbricazione

##### **– Soglia di percolazione**

Le concentrazioni di nanotubi riportate in letteratura per arrivare alla soglia di percolazione in sistemi con matrice epossidiche variano in un ampio intervallo che è di 0,0021-5% per i nanotubi a parete multipla *MWCNT* e 0,005-1% per quelli a parete singola *SWCNT*, mentre per altre matrici polimeriche sono riportate anche soglie maggiori. [102]

Una tale variabilità deriva da diversi fattori interconnessi tra loro che dipendono sia dai nanotubi che dalla matrice. Così si vede che nella determinazione della soglia di percolazione è determinante in primo luogo il fattore di forma della nanoparticella dispersa [103].

Un elevato fattore di forma della particella ovvero nel caso dei nanotubi la lunghezza molto maggiore dello spessore abbassa considerevolmente la soglia di percolazione ciò è evidente nella figura che segue:



**Figura 54** Variazione della soglia di percolazione al variare del fattore di forma della nanoparticella dispersa [103]

Altrettanto importanti sono eventuali processi di trattamento dei nanotubi [104] [105], i metodi di dispersione [106] [107], l'eventuale allineamento [108], nonché la viscosità il tipo di polimero ed i parametri di processo.

#### – *Interazione tra polimero e nanotubi*

Il trattamento chimico, che spesso si effettua per legare dei gruppi funzionali alla parete del nanotubo, può produrre danni alla struttura dello stesso nanotubo ed inficiarne perciò la sua conducibilità elettrica. Ad esempio viene riportato il caso di nanotubi funzionalizzati con gruppi amminici che presentano, una volta dispersi in una matrice epossidica, una soglia di percolazione maggiore di quella ottenibile con i nanotubi non trattati [109]. Nello stesso studio si mostra che l'uso di surfattanti

per agevolare la dispersione produce variazioni di conducibilità a parità di carica dispersa nonché variazioni della soglia di percolazione. Tale comportamento viene ascritto alla miglior dispersione ottenibile con i surfattanti e pertanto alla formazione di una rete di percorsi conduttivi maggiormente omogenea.

#### – *Processo di fabbricazione*

I vari processi di dispersione dei nanotubi in un polimero sono stati descritti nel paragrafo 3.2.

La scelta di un processo viene individuata da diversi fattori; iniziando dal tipo di polimero, si deve considerare la disponibilità del processo e la quantità di materiale che si desidera processare. E' lecito aspettarsi che tali elementi si ripercuotono sulle caratteristiche del manufatto finale quindi anche sulle proprietà elettriche. Inoltre ciascun processo ha dei parametri propri, che ovviamente influiscono sul risultato. Innanzitutto bisogna distinguere i processi riferibili a matrici termoindurenti da quelli che si possono usare nel caso di matrici termoplastiche.

Nel caso di matrici termoindurenti si preferisce la polimerizzazione in situ [110],[111], [112] che si adatta ad un processo di dispersione basato principalmente sulla sonicazione o sul miscelamento meccanico.

In tali processi ci sono diversi parametri che possono essere variati. Nel caso del miscelamento meccanico si può variare la velocità con cui vengono fatti girare i rulli, il gap tra di essi e la temperatura di miscelamento. Tali parametri sono indicativi quando si ha la necessità di riprodurre il processo con gli stessi materiali, ma diventano di difficile comparazione nel caso di materiali differenti poiché la natura intrinseca del polimero gioca un ruolo fondamentale attraverso la viscosità [111]

L'uso del processo di sonicazione invece risulta essere un processo maggiormente deterministico circa le proprietà finali del nanocomposito. Infatti in tale processo l'unico parametro di cui bisogna tener conto è l'energia trasferita per unità di massa[112], [113], [114].

Quando si vogliono caricare matrici termoplastiche i processi disponibili sono la fusione e miscelamento del polimero con i nanotubi nel estrusore, oppure attraverso



lo scioglimento del polimero in un solvente in cui vengono successivamente dispersi i nanotubi con l'ausilio di un sonicatore o di un miscelatore meccanico.

I due processi hanno propri parametri non confrontabili. Inoltre è interessante anticipare che nello svolgimento di questo lavoro di tesi, i due differenti metodi di carica sono stati confrontati nella carica del polistirene con nanotubi. Si è osservato che i nanocompositi presentavano soglie percolative e conducibilità elettriche completamente differenti. Nello specifico la soglia percolativa raggiunta con l'estrusore è notevolmente maggiore di quella ottenuta disperdendo i nanotubi con la sonicazione nel polimero sciolto in un solvente ed in seguito fatto evaporare.

La seguente tabella confronta i risultati del processo di miscelazione di diversi polimeri con nanotubi ottenuti in svariati lavori sperimentali.

Fornitore	Fattore di Forma	Dispersione	Ciclo di Cura	$\Psi_c$ (%in peso)	t	$\sigma_{MAX}$ (S/m)	Ref
Arkema	n.d.	Meccanica a rulli e mixer sottovuoto	Cura ad 80°C per 1h e post cura 140°C per 8h	<0,5	n.d.	0.03 al 2%	[102]
Arkema	71.4	Meccanica a rulli e mixer	Cura a 120°C per 6h	0.097	1.863	54.3 all'8%	[83]
Bayer	52.7	Meccanica a rulli e mixer	Cura a 120°C per 6h	0.188	1.958	26.5 all'8%	[83]
Nanolab	289,4	Meccanica a rulli e mixer	Cura a 120°C per 6h	0.0117	1.769	239 all'8%	[37]

*Continua*

Technische Universität	1000	Meccanica a rulli e mixer sottovuoto	Cura ad 80°C per 1h e post cura 140°C per 8h	0.04	n.d.	0.008% allo 0.2%	[103]
IFW Dresden	500	Sonicazione e Meccanica a rulli	Cura a T amb e postcura a 100°C per 2h	0.05	3.2	10 <sup>-5</sup> allo 0.3%	[112]
Cambridge University	200	Meccanica a rulli riscaldati	Cura a 140°C per 8h		1.8	10 <sup>-3</sup> allo 0.01%	[102]
Nanocyl	1000	Meccanica a rulli riscaldati e mixer	Cura a 120°C	0.011	1.7	0.4 al 1%	[115]
Nano Carb. Tech	100	Meccanica a rulli	Cura a 80°C per 3h	0.1	1.75	100 all'8%	[111]
Hyperion Catalysis	100	Sonicazione e Meccanica a rulli	Cura a 140°C per 8h	0.03	n.d.	0.5 allo 0.15%	[110]

**Tabella 3 Confronto di valori delle soglie percolative ottenute in diversi lavori sperimentali**

#### 4.4 Proprietà di piezoresistività

Come detto in precedenza la conduzione all'interno di una matrice polimerica caricata con nanotubi di carbonio è dovuta alla formazione di una rete di percorsi conduttivi che gli stessi nanotubi formano.

Tale rete si oppone mediante due differenti meccanismi di resistenza al passaggio di una corrente elettrica: il primo causato dalla resistenza intrinseca dei nanotubi

che si toccano, ed il secondo basato sulla possibilità di conduzione per effetto tunnel tra nanotubi non in contatto.

Data tale configurazione è facilmente immaginabile come una pressione applicata alla matrice che ne determina una deformazione fa variare anche la distribuzione interna dei nanotubi, quindi si ha una modifica dei percorsi conduttivi. Ciò si traduce in una variazione di resistenza elettrica, quindi il materiale risulta piezoresistivo.

Più dettagliatamente la proprietà di piezoresistività si determina soprattutto per due fenomeni:

- Variazione delle distanze tra nanotubi ove avviene il fenomeno della conduzione per effetto tunnel [101]
- Rottura di percorsi conduttivi [117]
- Deterioramento dei contatti diretti tra nanotubo e nanotubo [117]

Ulteriori fenomeni come variazione della conducibilità intrinseca dei nanotubi per effetto di una deformazione dei nanotubi stessi, oppure allineamento dei nanotubi sono effetti di ordine minore perché le deformazioni agiscono quasi esclusivamente sulla matrice, essendo il modulo elastico di ordini di grandezza minore di quello tipico di un nanotubo ed anche per la scarsa interfaccia che di solito c'è tra nanotubo e matrice.

Il parametro che descrive la sensibilità della piezoresistività di un polimero nanocaricato elettroconduttivo viene chiamato *fattore di Gauge (GF)*, definito come:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (4.8)$$

esso esprime la variazione relativa della resistenza elettrica ad una deformazione applicata.

Maggiore sarà il *fattore di Gauge* migliore sarà la proprietà di piezoresistività del materiale.

Nella tabella sono riportati alcuni lavori sperimentali fatti per valutare le proprietà di piezoresistività in diversi sistemi di polimeri caricati con nanotubi di carbonio.

Polimero	Carica	Metodo di Realizzazione	Fattore di Gauge	Ref
PMMA	SWCNT 3-10%	Sonicazione + Casting	5(3 wt. %) 1 (10 wt. %)	[118]
EPOXY	MWCNT 2%	Mulino a rulli	3,2 Tensione 2,1 Compressione	[119]
PMMA	SWCNT	Buckypaperfilled with PMMA	5.3 (0.5 wt. %)- 1 (10 wt. %)	[120]
PVA, PSS	SWCNT	solution mixing; Layer by layer, thin film	1.805	[123]
PMMA	MWCNT	bulk mixing + melt processing (film:0.127mm)	15.32 (1 wt. %) 4.59 (3 wt. %) 4.26 (5 wt. %) 3.27 (6 wt. %) 1.9 (8 wt. %) 1.44 (10 wt. %)	[124]
EPOXY	MWCNT(10 –20 nm; severalµm)	Mulino a rulli	0.75 (0.1 wt. %)	[125]
EPOXY	MWCNT (10 – 20nm; severalµm)		4.5 (0.1 wt. %) 3.5 (0.3 wt. %)	[126]
EPOXY	MWCNT (10 nm; 5 –15 µm)	Miscelatore Planetario	4.9 (5 wt. %) 4.5 (7 wt. %) 5.8 (10 wt. %) 4.4 (15 wt. %)	[122]
EPOXY	MWCNT (40 –90 nm; 5 –10 µm)	Miscelatore Planetario	22.4 (1 wt. %) 7.6 (4 wt. %) 6.2 (5 wt. %) 4.8 (7 wt. %) 3.2 (10 wt. %)	[122]
EPOXY	MWCNT (40 nm; 4 –6 µm)	Miscelatore Planetario	22.4 (1 wt. %) 12 (2 wt. %) 6 (5 wt. %)	[121]

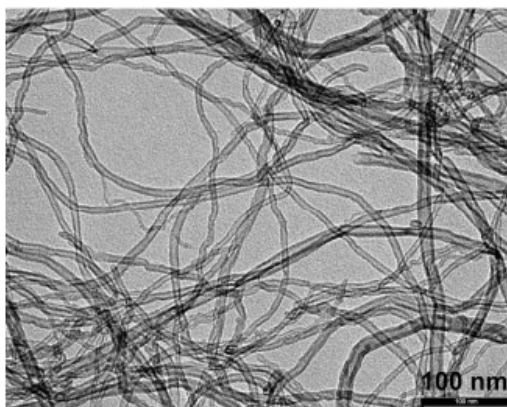
**Tabella 4 Confronto tra vari polimeri caricati con nanotubi e proprietà piezoresistive**

Come si vede c'è una marcata variabilità nei risultati, ma tutti i lavori ne confermano l'esistenza.

## 4.5 I Materiali

La scelta della resina epossidica e dei nanotubi è stata effettuata cercando materiali già disponibili sul mercato che pertanto non prevedessero necessità di operazioni di sintesi chimiche in laboratorio.

Per la scelta dei nanotubi si è optati per i Nanocyl NC3100, poiché hanno un elevato grado di purezza e vengono usualmente utilizzati come cariche nelle resine tanto da diventare una sorta di standard di riferimento.



**Figura 55 Nanotubi di carbonio NC3100 al SEM**

Da specifiche di datasheet viene dichiarata una lunghezza media di 1,5  $\mu\text{m}$  con un diametro medio di 10nm, quindi un fattore di forma pari a 150, il sistema di produzione ne garantisce l'assenza di carbonio amorfo ed una purezza  $> 95\%$ , la restante parte è dichiarata essere particelle metalliche derivante dal processo di sintesi dei nanotubi.

La scelta della resina si è basata invece su un sistema epossidico che avesse innanzitutto una viscosità a temperatura ambiente la più bassa possibile.

Infatti sia grazie alle precedenti esperienze fatte in di laboratorio, che alla letteratura è notorio che disperdendo delle nanocariche in una resina, queste ne fanno aumentare notevolmente la viscosità già da percentuali in peso molto basse.

Inoltre per motivi di praticità operativa si desiderava poter eseguire la dispersione a temperatura ambiente, pertanto il sistema cercato doveva avere preferibilmente un tempo di lavorabilità più lungo possibile.

Infine si richiedeva che lo stesso sistema presentasse una discreta performance meccanica.

Sulla base della combinazione di tutti questi elementi è stata individuata una resina commercializzata dalla ELANTS per il settore automotive **EC327**.

Il sistema selezionato è tricomponente, ed è composta da una prima parte epossido, una seconda indurente a base di ammine (**WH102**) ed infine un catalizzatore (**K45**) secondo le proporzioni (100:115:3)

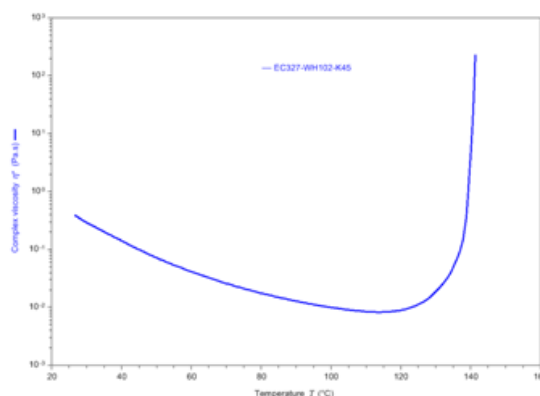
Nella scheda descrittiva del sistema epossidico vengono indicati: come valore di viscosità a temperatura ambiente circa 300mPas, come valore di tempo dei lavorabilità a temperatura ambiente diverse ore, come valore di modulo elastico 3000MN/m<sup>2</sup> ed infine come Tg 195°C.

Il ciclo di cura del sistema prevede tre differenti step; il primo ad 80°C per 5 ore, il secondo a 140°C per 8 ore ed infine il terzo a 180°C per altre 3 ore. Le differenti temperature di cura fanno supporre che nel sistema siano presenti differenti specie reattive che si attivano a temperature differenti, tale soluzione viene infatti adottata nei nelle resine commerciali per rispondere alle differenti esigenze sia di natura prestazionale che di processo.

Il primo approccio sperimentale è stato di verificare tali caratteristiche, misurando la viscosità della resina al variare della temperatura mediante un reometro AR2000 della TA presente nel nostro laboratorio:



**Figura 56 Reometro AR2000**



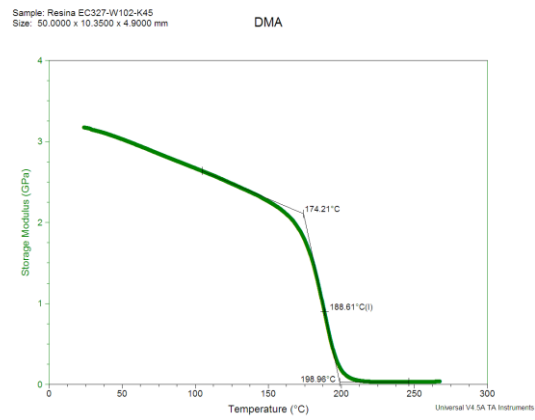
**Figura 57 Viscosità della resina EC327 al variare della temperatura**

I valori trovati sono confrontabili con quelli indicati nella scheda del prodotto

Successivamente sono state valutate le proprietà meccaniche mediante una DMA



**Figura 58 DMA TA 2960**



**Figura 59 Modulo elastico in funzione della temperatura della resina EC327**

Anche per il modulo elastico che la Tg si sono rilevati valori in sintonia con quelli dichiarati.



## 4.6 Carica della resina e valutazione della dispersione

Il processo di dispersione delle nanocariche nel polimero è uno dei punti più critici nella realizzazione di un nanocomposito.

Oltre alla scelta dello strumento più adatto c'è la difficoltà di definire, a seconda del metodo di dispersione utilizzato i parametri operativi più significativi per ottenere un sistema con una buona dispersione.

Ai fini della conducibilità elettrica e delle proprietà piezoresistive di un polimero caricato con nanotubi di carbonio, è importante ottenere un sistema che garantisca un'omogeneità nella distribuzione dei nanotubi nell'intero volume del polimero e il contatto tra di essi, piuttosto che uno in cui i nanotubi appaiono sì ben dispersi, ma tra di loro piuttosto isolati.

Infatti si è visto che la formazione di cluster di nanotubi all'interno del polimero determina una maggiore efficienza ai fini della conducibilità elettrica del sistema [127].

Pertanto sono state eseguite diverse sperimentazioni relativamente ai diversi metodi di carica utilizzabili.

La procedura di messa a punto della metodologia di carica è stata fatta specificamente per il sonicatore.

Infatti prendendo spunto dai lavori [111], [112], [113], [114], [115] sono state fatte una serie di misure di conducibilità elettrica su due sistemi di resina caricata rispettivamente con lo 0,3% e lo 0,6% di nanotubi.

Considerato che il sistema epossidico è composto da tre componenti: la parte epossido, l'ammina ed un catalizzatore, il processo di carica avviene miscelando nelle proporzioni stabilite (100:115) la parte epossido e ed indurente.

Infatti si è visto che i due componenti miscelati insieme, senza catalizzatore non danno luogo ad alcuna evidenza di reticolazione per diversi giorni

Il catalizzatore invece viene miscelato una volta finita la fase di dispersione, per evitare che si manifesti un principio di reticolazione durante la dispersione.

Il processo di carica dei nanotubi inizia inglobando i nanotubi nella miscela di epossido ed indurente, all'interno di una glove box, dove vengono dapprima pesati con una bilancia di precisione posta anch'essa all'interno della glove box, e miscelati manualmente nella resina affinché non possano disperdersi liberamente in aria, poi il campione di resina con nanotubi viene portato fuori dalla glove box e inizia la procedura con i sistemi di dispersione.



**Figura 60 Glove box per la manipolazione delle nanocariche**

Si è iniziato con una miscelazione manuale, utilizzata come riferimento, poi, grazie alla funzione presente nel sonicatore che permette di monitorare l'energia immessa nel sistema, sono stati dispersi 3 diversi batch variandone l'energia per unità di massa e mantenendo costante la concentrazione.

Questo parametro è il parametro fondamentale per poter confrontare batch diversi.

Tale verifica è stata effettuata con due diverse cariche di nanotubi: 0,3% e 0,6% in peso.

Dei 8 diversi campioni estratti è stata misurata la conducibilità con un sistema formato da un nanovoltmetro Keithley6221 ed un picoamperometro Keithley2182A



Figura 61 Picomperometro Keythley2182A e nanovoltmetro Keythley 6221

Ai campioni sono stati fatti dei contatti elettrici mediante una pasta conduttiva a base di argento e la conducibilità elettrica è stata misurata secondo la metodologia descritta nel *paragrafo 4.2*

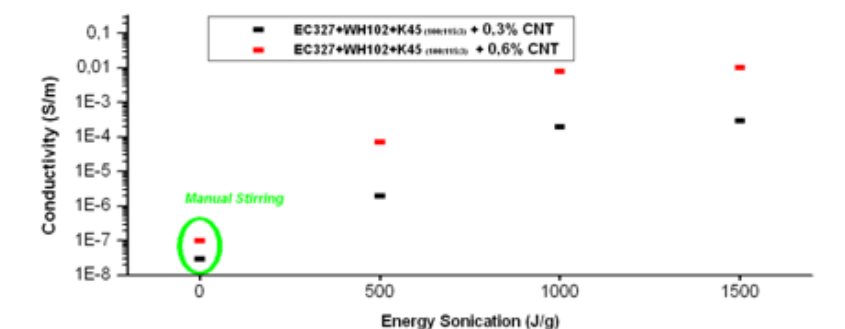


Figura 62 Andamento della conducibilità in funzione dell'energia di miscelazione

Dai valori di conducibilità si vede che oltre il valore di 1000J/g la conducibilità non differisce di molto da quella misurata per il campione sonicato maggiormente in entrambi i sistemi. Perciò ci si potrà riferire in futuro a tale valore come parametro utile per ottenere una buona dispersione.

## 4.7 Analisi microscopica della dispersione

Quando si vuole caricare il sistema epossidico selezionato con una carica maggiore dello 0.6% l'uso del sonicatore come sistema di dispersione non è più indicato.

Infatti all'aumentare della carica la viscosità diventa talmente elevata che la resina assume una forma di pasta che si addensa sulle pareti del becher lasciando la tip del sonicatore isolata rispetto alla resina.

Pertanto per disperdere una quantità maggiore di carica bisogna usare un sistema a caladra o three roll mill (EXAKT 80E, EXAKT Technologies, Inc.), [83].



**Figura63**Three roll mill (EXAKT 80E),

I parametri di processo che possono essere tenuti sotto controllo sono quelli relativi allo sforzo di shear che viene trasferito alla resina con i nanotubi, ovvero il gap tra i rulli e la velocità di rotazione dei rulli.

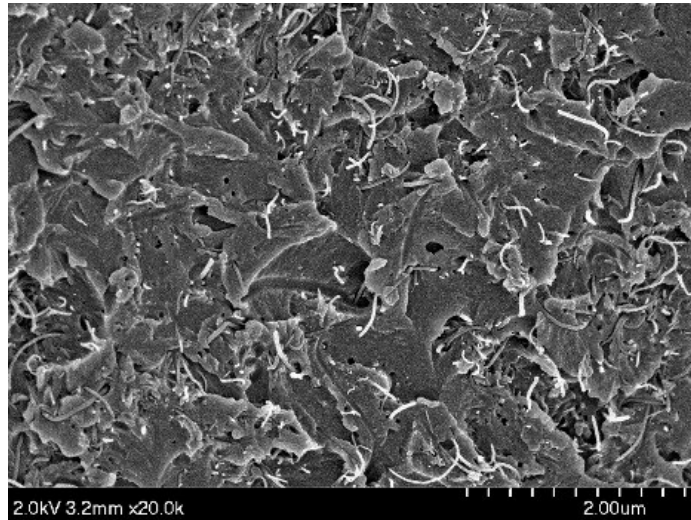
In realtà la messa a punto di un metodo di dispersione ripetibile con tale sistema, è meno immediato rispetto a quello individuato con il sonicatore, poiché le velocità di rotazione dei rulli dipendono molto dalla quantità che si sta trattando e dall'abilità dell'operatore ad eseguire le manovre di travaso della resina che si vuole trattare e del suo recupero.

Pertanto spesso si deve lavorare con velocità ridotta, quindi si può rimediare effettuando più passaggi nel sistema.

Con tale metodologia è stato realizzato un batch di resina caricata allo 0,9% ove anche in questo caso si è proceduto alla dispersione dei nanotubi nella miscela della

parte epossido con l'ammina, e solo una volta che è stata effettuata la dispersione è stato aggiunto il catalizzatore e si è proceduto alla cura come da specifica.

E' stata fatta un analisi al microscopio elettronico di una superficie di frattura.

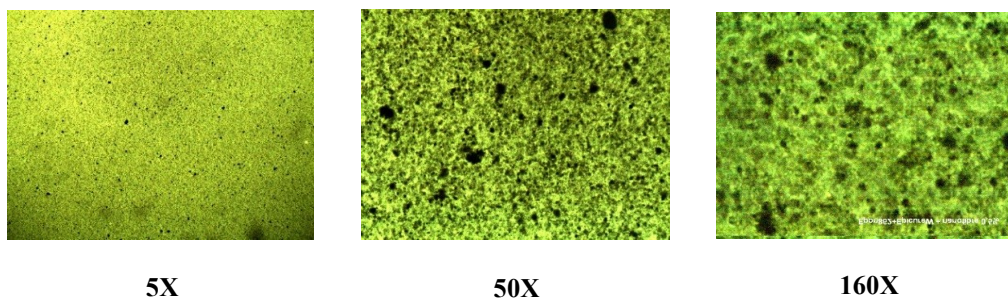


**Figura 64 Immagine SEM resina nanoocarcata**

È interessante notare la distribuzione randomica, dei nanotubi. Si notano dei buchi lasciati dal pinnig dei nanotubi che confermano la scarsa adesione dei nanotubi alla la matrice. Tale risultato è ancora più evidente dalle impronte di nanotubi lasciate sulla superfice.

Se si vuole avere una valutazionedella omogeneità della distribuzione dei nanotubi all'interno della matrice un'analisi con il microscopio ottico a diversi ingrandimenti permette di avere effettivamente una mappatura spaziale della distribuzione dei nanotubi e di sopperire alla eccessiva puntualità del microscopio elettronico.

Per far ciò è stato posto un sottile film di resina caricata su di un vetrino e studiato in trasmissione:

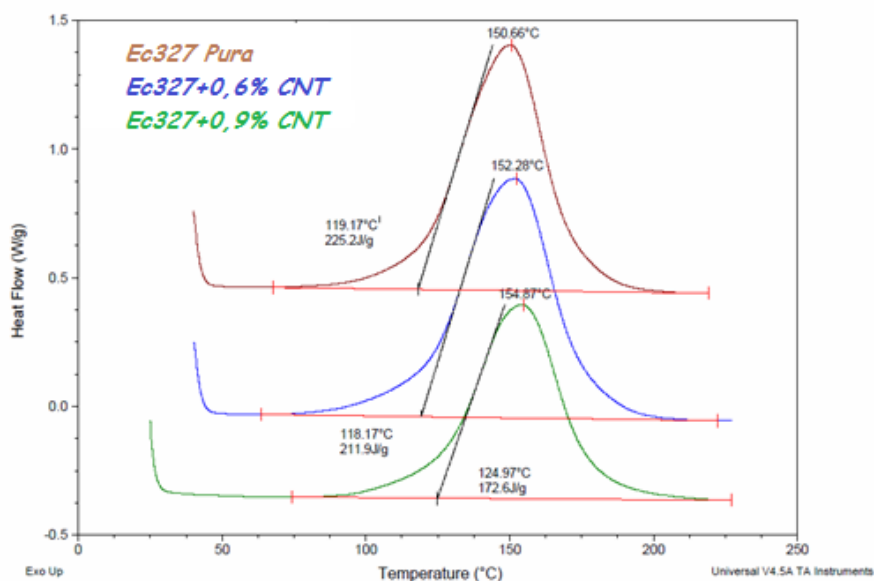


**Figura 65 Microscopio ottico: valutazione della dispersione**

Tale metodologia d'indagine è molto interessante perché dà informazioni qualitative attraverso l'ingrandimento minore ed anche quantitative sulla distribuzione dei nanotubi laddove nell'ingrandimento maggiore è possibile stimare il diametro massimo dei grumi residui.

## 4.8 Proprietà chimico-fisiche dei nanocompositi

Prima di valutare la conducibilità elettrica, su tali provini sono stati effettuati 3 DSC (calorimetria differenziale a scansione); uno sulla resina pura, uno su quella caricata allo 0,6% ed infine l'ultimo su quella caricata allo 0,9%, ottenendo:



	Pura	0,6%	0,9%
T <sub>onset</sub>	119,17	118,17	124,97
T <sub>max</sub> (°C)	150,66	152,28	154,87
Calore di reazione (J/g)	225,2	211.9	172,6

Figura 66 DSC Resina Pura, 0,6%CNT e 0,9% CNT

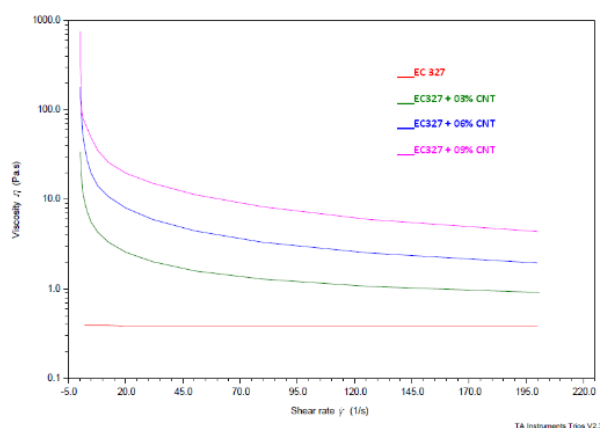
Da tale analisi si vede che la presenza di nanotubi fa leggermente aumentare la temperatura del picco esotermico e contemporaneamente diminuisce il calore totale di reazione.

Per spiegare tale comportamento si può pensare che i nanotubi agiscano da inibitori di parte del catalizzatore. Come ipotizzato nella valutazione della conducibilità elettrica, il catalizzatore utilizzato (cfr. *Paragrafo 3.8*) tenderebbe a legarsi sulla

superficie dei nanotubi riducendone pertanto la quantità disponibile per la reticolazione.

L'analisi reologica è invece di fondamentale importanza per la definizione e lamessa a punto del sistema d'infusione e per la manifattura del pannello multiscala che si andrà a realizzare.

Sono state fatte pertanto le misure della viscosità al variare della carica e dello shear applicato:



**Figura 67 Viscosità al variare della frequenza e della carica**

Da tali misure risalta l'impennata che subisce la viscosità di tutti i sistemi nanocaricati allorquando viene dispersa la nanocarica anche a percentuali dello 0.3%

Si vede inoltre un comportamento di tipo pseudoplastico o (shear-thinning) della resina nanocaricata, rispetto ad uno puramente newtoniano della resina pura.

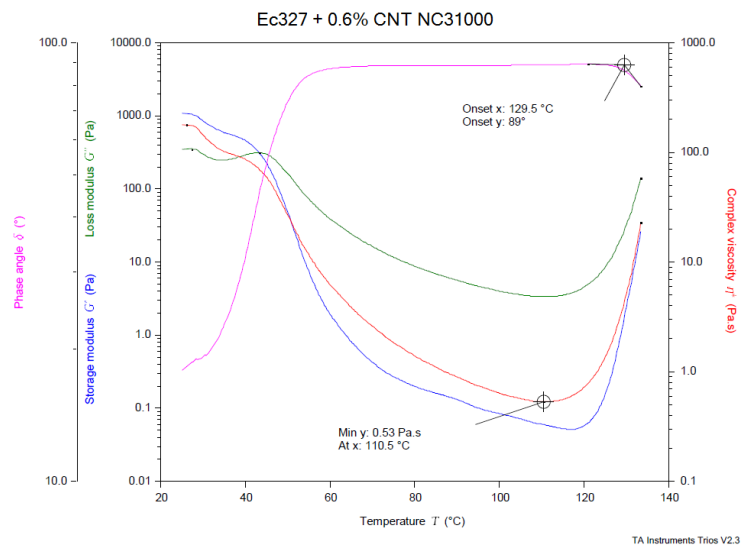
Tale differenza si può spiegare con la formazione di un reticolo fisico che si crea quando vengono aggiunti i nanotubi e che conferisce una maggiore stabilità al polimero ai bassi shear rate.

Quando lo shear rate aumenta il reticolo viene rotto e pertanto la viscosità del sistema diminuisce.

Di tale comportamento si deve tener conto quando si fa l'infusione della resina nanocaricata in una preforma secca.

Infine uno studio specifico in temperatura è stato effettuato per la resina caricata con lo 0,6% di nanotubi.





**Figura 68 Viscosità resina allo 0,6% al variare della temperatura**

In tale analisi è interessante individuare sia il valore che la temperatura del minimo di viscosità perché saranno i parametri operativi nel processo di manifattura del composito multiscala.

## 4.9 Effetti chimici sulla Conducibilità Elettrica

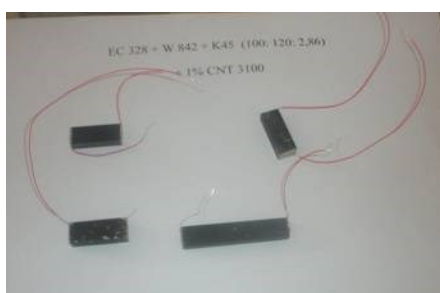
Poiché la conducibilità è la proprietà fondamentale per il progetto, di essa si studierà in seguito la dipendenza dalle percentuali di nanotubi, ma per essere sicuri di non trascurare effetti legati al catalizzatore è stato necessario in via preliminare verificare questa dipendenza.

Infatti come visto nel caso dell'analisi al DSC si è visto che la presenza dei nanotubi interferivano nel processo di cura del sistema epossidico, pertanto a riprova di tale comportamento è stata fatta l'analisi della conducibilità su due differenti quantità di catalizzatore.

Sono stati caricati sia l'eossido che l'indurente con l'1% di nanotubi mediante il threeerollmill.

Tale miscela è stato divisa in due batch differenti. Al primo è stato aggiunto il 3% di catalizzatore come previsto dalla scheda tecnica, mentre nel secondo è stato aggiunto il 5% di catalizzatore. Miscelando a mano, si sono realizzati due differenti campioni che sono stati posti a curare con lo stesso ciclo.

Sono stati così realizzati due diversi coupon piani di resina nanocaricata con le stessa percentuale di nanotubi. Da tali coupon sono stati tagliati due differenti set di provini di varie grandezze geometriche.



**Figura 69** Ec327+1%CNT  
+ catalizzatore 3%

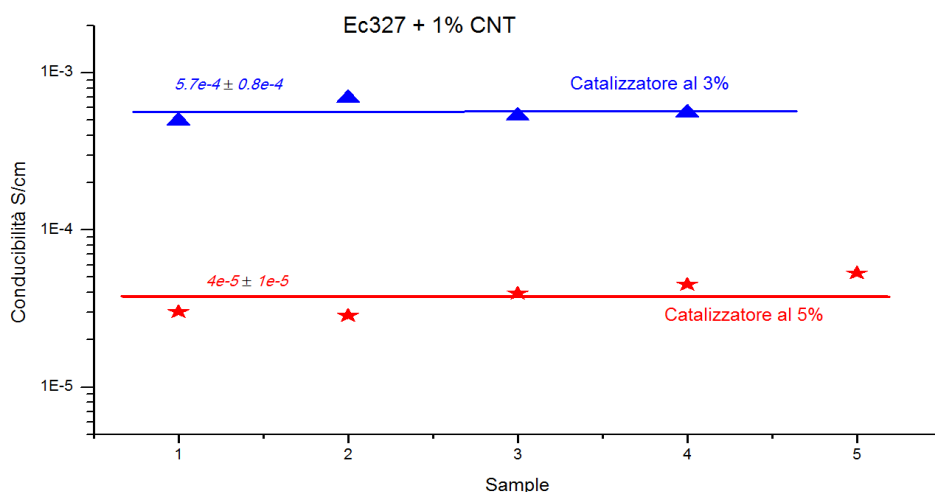


**Figura 70** Ec327+1%CNT  
+ catalizzatore 5%

Ai vari provini sono stati realizzati dei contatti elettrici utilizzando una pasta adesiva, anch'essa epossidica resa elettricamente conduttiva grazie alla carica di

argento.

Sono state misurate le conducibilità dei vari campioni dei due differenti tipi di matrice ottenendo i risultati in figura:



**Figura 71 Conducibilità campioni 1% CNT e differenti percentuali di catalizzatore**

I campioni con il 5% di catalizzatore presentano una conducibilità di circa  $4e-5$  S/cm, mentre quelli con il 3% ne hanno una di  $5,7e-4$  S/cm, ovvero circa 15 volte maggiore.

La notevole influenza del catalizzatore sulle proprietà di conducibilità è spiegabile con l'elevata affinità tra i nanotubi di carbonio con composti aromatici.

Dallo studio di letteratura si hanno evidenze sperimentali delle ottime capacità disperdenti dei composti aventi degli anelli aromatici che legandosi sulle pareti del nanotubo tendono a formare una micella [128], che inibisce pertanto la il contatto diretto per la formazione del network conduttivo tra nanotubi.

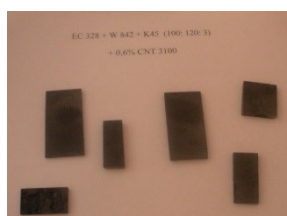
Alla luce di tali risultati ci si è spinti con una formulazione che prevedeva un quantitativo di catalizzatore dell'1%confidando in un miglioramento della conducibilità. Durante il ciclo di cura, nella rampa di riscaldamento fino ai  $165^{\circ}\text{C}$ , la resina ha emesso una notevole quantità di fumo. Tale comportamento è spiegabile con la mancata attivazione del processo di reticolazione a causa dello scarso quantitativo di catalizzatore, quindi con l'aumentare della temperatura l'indurente si è vaporizzato.

## 4.10 Conducibilità elettrica della resina caricata

Alla luce delle descrizioni e delle considerazioni fatte relativamente ai sistemi di dispersione, dell'eventuale influenza che può avere il catalizzatore sulla conducibilità elettrica del sistema epossidico selezionato si è fatta una caratterizzazione della conducibilità elettrica con una formulazione in cui il valore del catalizzatore è stato fissato al 3% e caricata allo 0,3%, allo 0,6% ed allo 0,9%.



**Figura 72** Provini Ec327+ 0,3% CNT



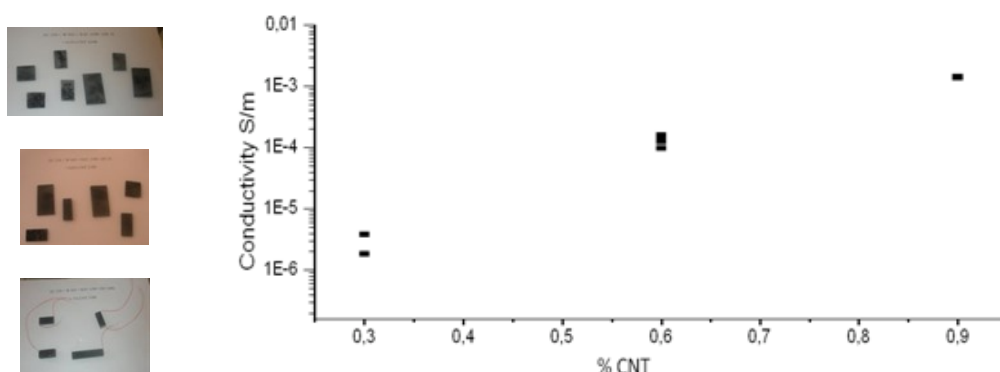
**Figura 73** Provini Ec327+ 0,6% CNT



**Figura 74** Provini Ec327+ 0,9% CNT

Di ciascun set di provini sono state misurate la conducibilità per due provini con il solito sistema un nanovoltmetro + picoamperometro Keithley, strumenti che assicurano una accuratezza nella misura delle resistenze di ben 5 cifre significative.

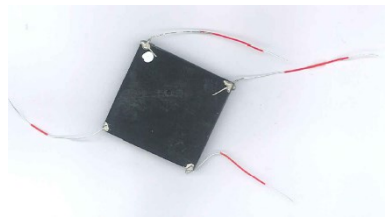
Le misure fatte sui differenti campioni sono riportate nella seguente figura:



**Figura 75** Campioni e Conducibilità elettrica Ec327 al variare della carica di CNT

Un'ulteriore misura di conducibilità è stata effettuata su un terzo provino del set di forma quadrangolare, caricato allo 0,6% con una differente metodologia.

Si è voluto testare il metodo di caratterizzazione chiamato Van der Pauw [129]. Con tale metodo di misura della conducibilità si deve tener conto unicamente dello spessore del provino e si può prescindere dalle altre grandezze geometriche dello stesso, nonché dalla sua forma. Risulta utile per quei provini abbastanza sottili di spessore, ma dalla forma irregolare.

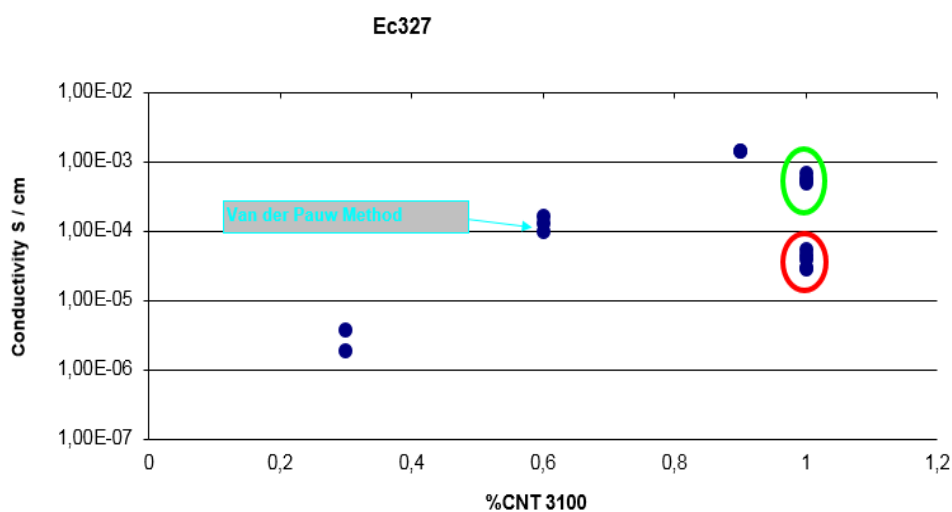


**Figura 76 Campione per misura conducibilità con metodo Van der Pauw**

La misura di conducibilità ottenuta con tale metodo è del tutto comparabile con le altre due misure effettuate con il classico metodo volt-amperometrico.

Tale risultato è un'interessante prova di verifica sull'attendibilità delle misure effettuate.

Tutte le diverse misure di conducibilità elettrica dei vari provini sono state riunite e confrontate nel grafico sotto:



**Figura 77 Conducibilità elettrica EC327 a diverse percentuali di CNT**

Dal grafico si vede la grande variabilità della conducibilità tra le diverse percentuali di nanotubi. Ciò dimostra che in tale range di percentuali di nanotubi si è nella regione di percolazione.

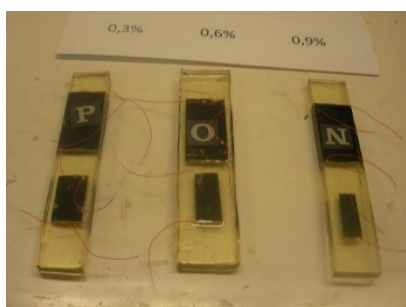
Nel grafico sono anche riportate le conducibilità dei provini caricati all'1% di nanotubi. Si vede che i provini ottenuti con il 3% di catalizzatore (evidenziati dal circolo verde) è raffrontabile con l'andamento degli altri, mentre quelli ottenuti con il 5% di catalizzatore (evidenziati dal circolo rosso) escono dal trend.

Con tale caratterizzazione si è quindi conclusa la definizione per la scelta e la preparazione di resine nano caricate su cui andare a verificare le proprietà piezoresistive.

## 4.11 Analisi delle proprietà piezo-resistive

Per procedere con la caratterizzazione della sensibilità delle resine caricate sono stati usati i provini utilizzati per la misura delle conducibilità ed è stato studiato il metodo migliore per disaccoppiare elettricamente i provini di resina nanocaricata dalle celle di carico della macchina per prove meccaniche in maniera che comunque venisse garantita la massima uniformità meccanica tra il campione e le parti che vengono clampate dalle ganasce.

Sono stati testati 3 provini, uno per ciascun tipo di resina nanocaricata: 0,3%, 0,6% e 0,9%, inglobandoli in uno stesso blocco della medesima resina pura che rende i campioni isolati elettricamente dalle ganasce e meccanicamente uniformemente deformati.



**Figura 78** Provini inglobati per prove elettomeccaniche

Ciascun provino è stato sottoposto a stress meccanici mediante una macchina di prove meccaniche INSTRON4505 con cella di carico da 100KN, con test che prevedevano tre cicli di carico ad una velocità di 0,1mm/min e un successivo scarico ad una velocità doppia (0,2mm/min).

Ulteriormente ciascun provino è stato anche sottoposto ad un ciclo che prevede una iniziale rampa di carico sempre di  $400\mu\epsilon/\text{min}$  per circa 2 minuti, poi un mantenimento dello strain raggiunto per alcuni minuti ed infine lo scarico a  $800\mu\epsilon/\text{min}$ .

Simultaneamente il provino è stato alimentato con una corrente continua fornita attraverso un Current Source di precisione modello Keithley 2182A e con un nanovoltmetro Keithley 6221 è stata monitorata la tensione e registrata nel tempo

con un sistema di acquisizione della Vishay MODEL5000 System5100. Infine lo spostamento è stato monitorato attraverso un estensometro.

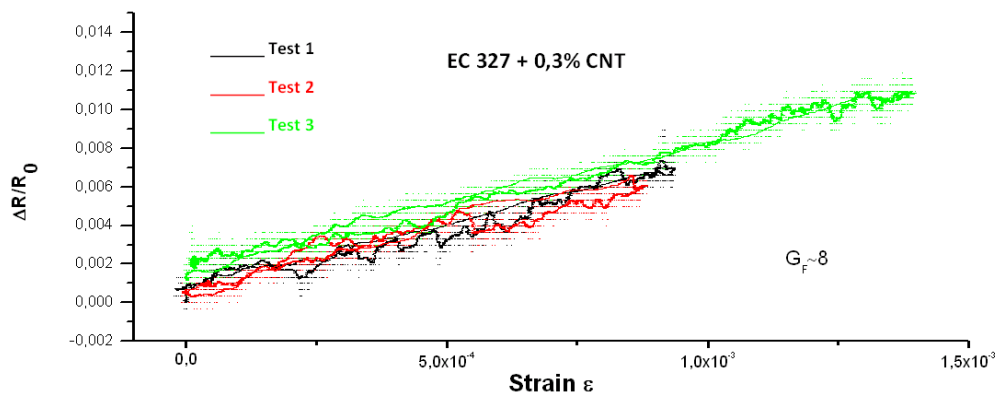


**Figura 79** Macchina per prove meccaniche  
INSTRON



**Figura 80** Prova elettromeccanica  
(particolare provino ed estensometro)

Il primo provino allo 0,3% è stato testato solo con i cicli di carico e scarico.



**Figura 81** Campione A caricato allo 0,3%

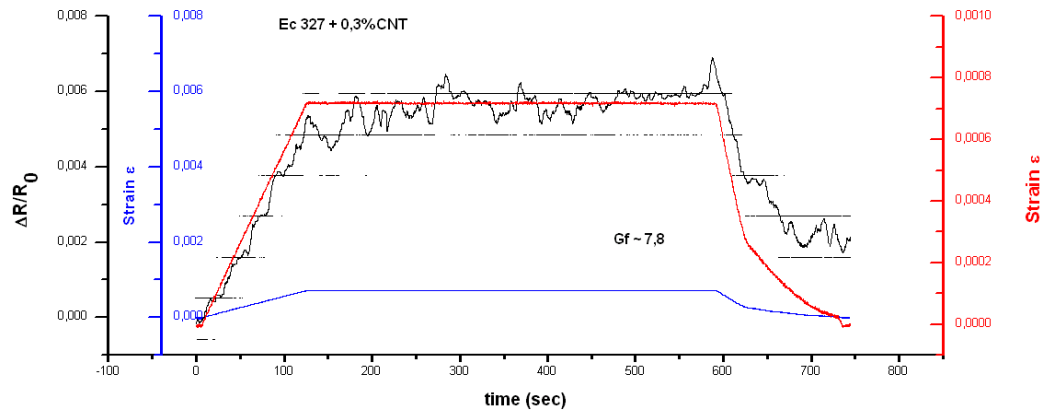
Nelle tre prove di carico e scarico si nota una sostanziale ripetitività della misura un andamento lineare ed un *fattore di gauge* pari ad 8.

Un ulteriore test è stata eseguita con una prova di creep, ovvero un iniziale carico



del provino, una fase di mantenimento dello strain applicato per circa 8 minuti ed infine lo scarico alla posizione iniziale.

I segnali registrati sono stati:



**Figura 82 Campione A caricato allo 0,3% (creep)**

Nel ciclo di carico e successivo mantenimento è ben visibile come la variazione di resistenza della resina nanocaricata segue la sollecitazione meccanica imposta. Se poi si confrontano la risposta della resina con la sollecitazione meccanica adoperando la stessa scala (asse nero vs asse blu) si vede un effetto amplificativo; ovvero il segnale monitorato (la variazione percentuale della resistenza) varia maggiormente dello strain.

Anche in tale prova si evidenzia un *fattore di Gauge*  $\sim 8$ .

A titolo comparativo, gli strain-gauge commerciali ne hanno uno che vale  $\sim 2$ .

Per il primo provino di resina caricata allo 0,6% si ha:

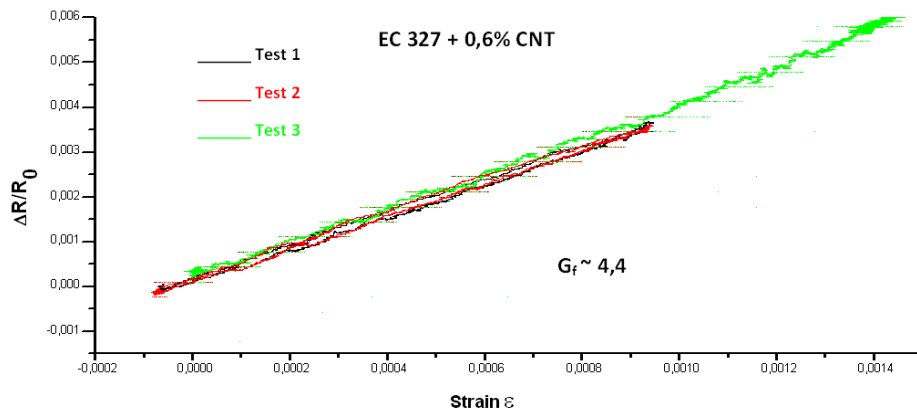


Figura 83 Campione B caricato allo 0,6%

In questo caso si ha un andamento lineare della risposta con un *fattore di Gauge* pari a 4,4.

Analogamente a quanto fatto con il primo provino è stata eseguita una prova di creep:

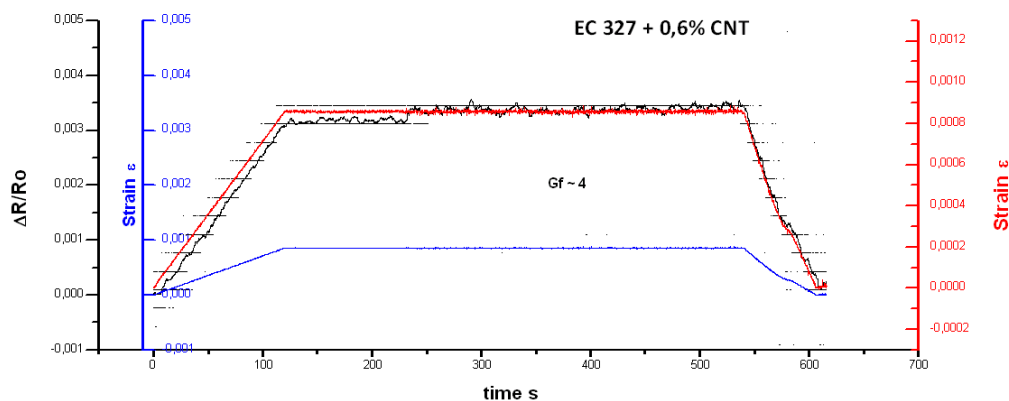
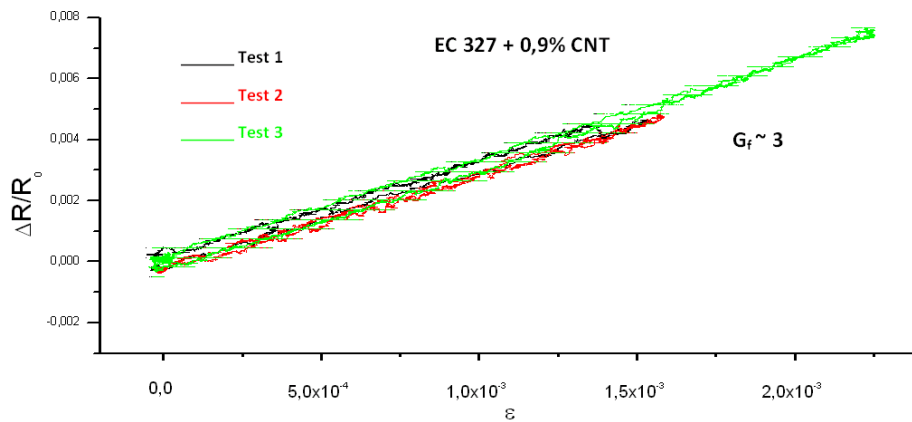


Figura 84 Campione B caricato allo 0,6% (creep)

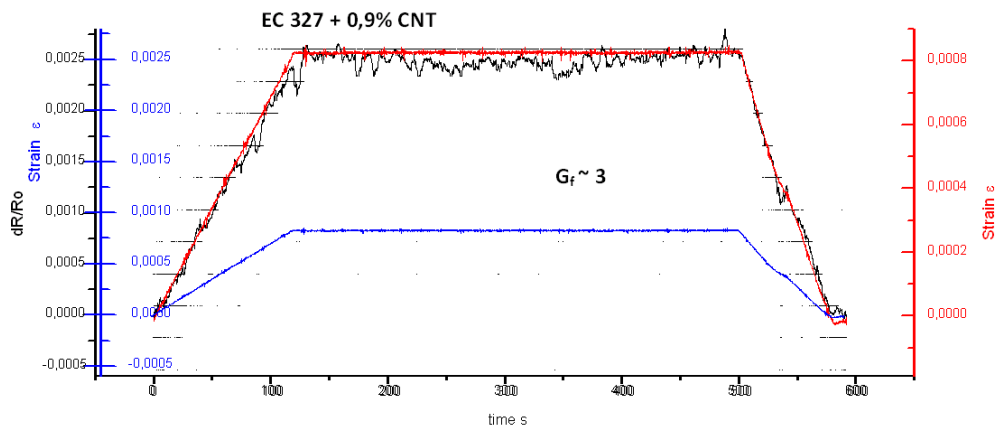
Ed anche in questo caso valgono le considerazioni fatte nel caso precedente ed il *fattore di gauge* si è confermato valere 4.

Infine sono stati condotti i test sul terzo provino caricato allo 0,9%:



**Figura 85 Strain test sul provino C caricato allo 0,9%**

Dalle prove di carico e scarico si vede un andamento lineare con un *fattore di Gauge* pari a 3 valore confermato anche dalla prova di creep come si può vedere dalla successiva figura.



**Figura 86 Prova di creep campione C caricato allo 0,9%**

Alla luce della caratterizzazione funzionale della resina nanocarica, si è visto che i segnali maggiormente puliti sono ottenibili con le resine caricate allo 0,6% ed allo 0,9%.

Gli strain applicati ai diversi provini sono stati mantenuti bassi perchè il sistema epossidico selezionato risulta essere molto fragile e sopporta deformazioni a rottura di circa 1,5%.

Nella seguente tabella vengono confrontati i diversi valori di *fattori di Gauge* trovati:

Sample	GaugeFactor
<b>(A)</b> Ec327 + 0.3% CNT	8
<b>(B)</b> Ec327 + 0.6% CNT	~ 4
<b>(C)</b> Ec327 + 0.9% CNT	3

**Tabella 5 Confronto dei vari fattori di Gauge al variare della % di CNT**

Si nota che all'aumentare della carica dispersa il *fattore di Gauge* diminuisce; tale comportamento è in linea con l'andamento teorico della conducibilità mostrato nella (**Figura39**) ove si vede che la pendenza di tale curva è massima nella zona intermedia ove si forma il network conduttivo, mentre diminuisce quando tale network inizia a saturarsi, ovvero a concentrazioni maggiori [130].

#### **4.12 Obiettivi raggiunti**

E' stato selezionato un sistema epossidico commerciale con caratteristiche reologiche e di lavorabilità che si addatta al meglio alle operazioni di dispersioni di nanocariche.

Sono state valutate diverse tecniche di dispersione per ogniuna delle quali sono stati individuati i parametri operativi maggiormente significativi ed i loro valori ottimali per ottenenre delle buone dispersioni.

Il sistema epossidico nanocaricato presenta buona proprietà piezoresistive.

## Capitolo 5

### Matrici Termoplastiche caricate con nanotubi di carbonio

Nell'ottica di sviluppare e caratterizzare le proprietà piezoresistive di matrici polimeriche caricate con nanotubi di carbonio, lo studio è stato svolto anche sull'altra tipologia di polimeri: i termoplastici.

L'idea che si vuole portare avanti con questo approccio è quella di sviluppare un foglio sottile di materiale termoplastico nanocaricato piezoresistivo che si possa inserire in un composito fibrorinforzato in modo da implementarne un sistema di monitoraggio strutturale.

Per riuscire nell'intento sono state considerate e messe a punto altre tecniche di miscelazione di nanotubi in diversi materiali termoplastici.

La difficoltà che si evidenzia immediatamente davanti, quando si prende in considerazione di lavorare con matrici termoplastiche, sta nel fatto che essi si presentano in uno stato solido, magari sottoforma di pellet, comunque non direttamente miscibili con un filler anche esso di natura solida.

La miscelazione di questi elementi, quindi, deve avvenire con processi che rendano il polimero molle così da potervi disperdere i nanotubi ed ottenere un compound il più omogeneo possibile.

## 5.1 Casting con solvente

Per poter disperdere una nanocarica all'interno di un polimero termoplastico è possibile sciogliere il polimero in un opportuno solvente in modo da ottenere una soluzione liquida e nella quale si può successivamente disperdere la carica mediante il sonificatore.

Una volta che è stata fatta la miscelazione, si deposita il composto su di una superficie e si fa evaporare il solvente.

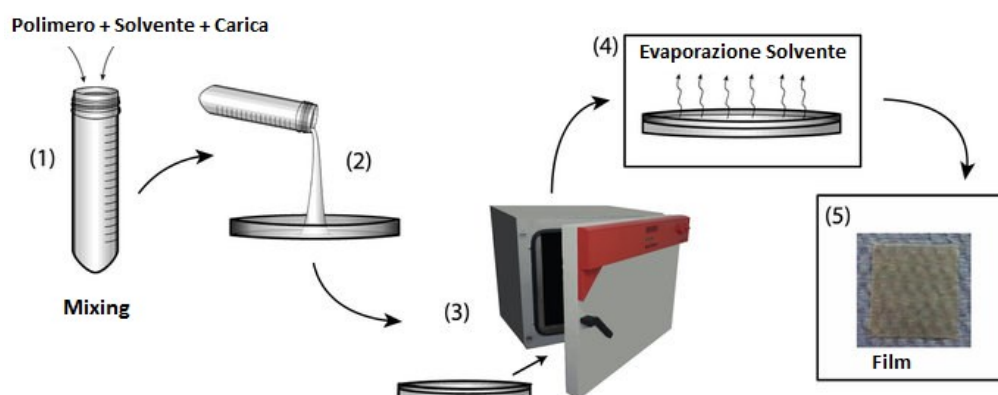
Rimarrà un film di polimero caricato con le le nanoparticelle uniformemente disperse.

Tale processo, nella sua semplicità di esecuzione, presenta tuttavia diversi punti deboli.

La prima limitazione sta nel fatto che non tutti i polimeri termoplastici sono solubili in un qualche solvente. Spesso infatti si ottiene solo un rammollimento del polimero (swelling), corrispondente ad una parziale infiltrazione del solvente tra le catene del polimero, che non riesce comunque a districarle completamente, ovvero a scioglierlo.

Ulteriormente, una volta che è stato individuato un solvente adatto a sciogliere il polimero, per tale operazione occorrono grandi quantità di solvente e spesso essi sono nocivi e vanno trattati con dovute cautele.

Il processo inoltre pone grandi problemi anche di impatto ambientale per lo smaltimento dei solventi utilizzati



**Figura 87** Processo di casting

## 5.2 Estrusione

Una seconda metodologia adatta per la dispersione dei nanotubi in una matrice termoplastica è realizzabile mediante l'uso di un estrusore.

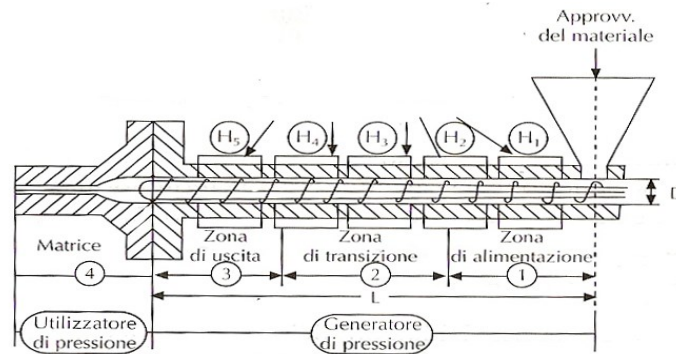
Il processo di estrusione è un'operazione tecnologica che opera in condizioni stazionarie. La forma dell'estruso viene ottenuta tramite spinta del fuso polimerico attraverso un filiera, all'uscita della quale vi è solitamente una vasca per il raffreddamento del fuso.

L'estrusore a vite è costituito essenzialmente da un cilindro esterno e da una vite a elica che ruota all'interno di esso e può essere diviso in tre zone principali.

La prima zona viene detta "zona di alimentazione" e costituisce l'inizio del percorso che il polimero dovrà compiere. L'inizio della vite si trova sotto la tramoggia di carico del materiale, questo viene introdotto sotto forma di polveri o di pellets; in questa zona il materiale si trova ancora allo stato solido e viene spinto dalla vite che lo comprime e lo riscalda. La compressione del materiale è assicurata dal fatto che il coefficiente di attrito tra il polimero e il cilindro metallico è maggiore del coefficiente d'attrito tra polimero e vite, cosa che impedisce al polimero di rimanere attaccato alla vite assicurandone così la compressione.

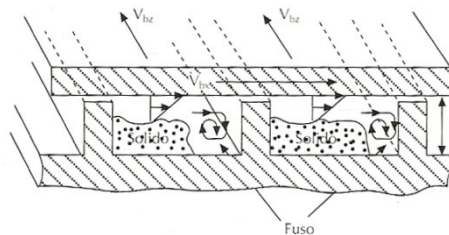
La seconda zona che il polimero incontra è quella detta di "miscelazione". In questa parte dell'estrusore il polimero fonde o rammollisce e viene riscaldato, anche grazie all'attrito, sino alla temperatura di lavorazione. In questa parte avviene la miscelazione del polimero con i nanotubi.

Nell'ultima zona, detta di "laminazione" o "dosaggio", la pressione sale al valore massimo. Spesso in testa alla vite alla fine dell'estrusore viene inserita una zona di "omogeneizzazione" costituita da elementi di taglio e di miscelazione, lo scopo principale è quello di omogeneizzare i componenti della miscela costituiti dal polimero e dai suoi additivi:



**Figura 88 Estrusore monovite**

Il solido compresso nella parte iniziale della vite comincia a fondere formando un film fuso in vicinanza della parete calda del cilindro. Il fuso, poi, si raccoglie durante il moto vicino alla parte di filetto che spinge e costituisce un pozzetto fuso entro il quale si verifica una rotazione del fluido; tale rotazione viene a riscaldare il solido adiacente che fonde a sua volta. Il processo prosegue sino a che tutto il solido è fuso:



**Figura 89 Vortici che si creano all'interno dell'estrusore**

L'estrusore può essere monovite o bivate: nel secondo caso le due viti parallele possono ruotare nello stesso senso (estrusore bivate co-rotante, utilizzato per realizzare pressioni particolarmente elevate) o in senso opposto (estrusore bivate contro-rotante, quando occorre ottimizzare il mescolamento di diversi componenti). Il profilo della vite e le temperature delle differenti zone dell'estrusore sono diverse a seconda del polimero da trattare. Questi tipi di estrusori pur essendo dal punto di vista meccanico macchinari non complessi, e quindi anche di facile utilizzo, presentano lo svantaggio di avere capacità di miscelazione ed omogeneizzazione limitate. Il loro impiego nella produzione di compound è considerato una soluzione economica ma di bassa qualità, generalmente destinata al recupero o a materiali di seconda scelta. Gli estrusori bivate sono un'evoluzione di quelli monovite sviluppati



per superare i limiti della scarsa miscelazione. Gli estrusori bivate pur essendo dal punto di vista meccanico apparecchiature più complesse, e quindi più costose rispetto a quelle monovite, offrono rispetto a queste il vantaggio di un' aumentata potenzialità ed efficienza con minore intervallo di permanenza e basso costo d'esercizio.

Alla fine della vite è presente un Rod Die, di diametro pari a 2mm, capace di estrudere il materiale in maniera filiforme, "a spaghetti".

Infine il filo estruso viene ridotto a pezzettini mediante un pellettizzatore.

Dai pellet di polimero caricato si possono realizzare i film mediante un processo di termoformatura con una pressa idraulica a piani riscaldati.



**Figura 90 Pressa a piani caldi**

## 5.3 I Materiali

La scelta dei materiali con cui realizzare il film termoplastico nanocaricato è stata condotta tenendo conto delle possibili metodologie di carica di un polimero termoplastico, delle caratteristiche fisiche del polimero, in termini di temperatura di fusione, ed infine della compatibilità del termoplastico scelto con la matrice termoindurente propria del laminato.

Con la tecnica del casting con solvente, sono state effettuate diverse prove partendo con polimeri di facile utilizzo come il PolivinilAcetato ed il Polistirene.

Invece con la metodologia dell'estrusione e poi della termo-pressatura sono realizzati film di Polistirene (PS), ma in considerazione dei risultati di compatibilità con la matrice epossidica, come verrà descritto nel (cfr. *Paragrafo 4.6.3*) è stato considerato un polimero basato su resine fenossidiche che presenta una elevata compatibilità con le resine epossidiche.

Come carica sono stati utilizzati, analogamente alla sperimentazione condotta con la matrice termoindurente, dei nanotubi Nanocyl NC3100

### 5.3.1 Casting del Polivinil Acetato

Il Polivinil Acetato è stato selezionato come primo materiale su cui iniziare a fare esperienze con termoplastici caricati con la tecnica del casting.

La scelta è stata dettata esclusivamente dalla semplicità di trattamento del materiale. Infatti lo studio di questo materiale si è fermato alla caratterizzazione elettrica dei film realizzati, poichè un loro possibile impiego per l'uso che ci si prefigge di portare avanti è parso del tutto inadatto. Le proprietà meccaniche del polimero sono talmente scarse che pensare ad una sua inclusione in un composito significherebbe introdurre una fonte sicura di delaminazione del composito, ovvero includere un difetto.

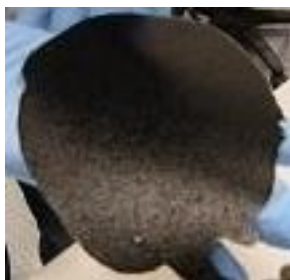
La facilità di manipolazione del polimero è dimostrata dalla possibilità di utilizzare come solvente una miscela di acqua ed acetone nella quale è stata disciolta una

dispersione acquosa di PVAc di cui era stata valutata la percentuale di polimero presente.

A tale soluzione sono stati aggiunti diverse percentuali di nanotubi 0.3, 0.5, 1 e 2% wt, e sono state sonicate con il sonicatore.

Il composto è stato versato in maniera uniforme sul fondo di un recipiente piano antiaderente e posto in forno sotto vuoto a 40°C per un'intera notte.

Il risultato finale sono stati dei film dello spessore dell'ordine di circa 100µm.



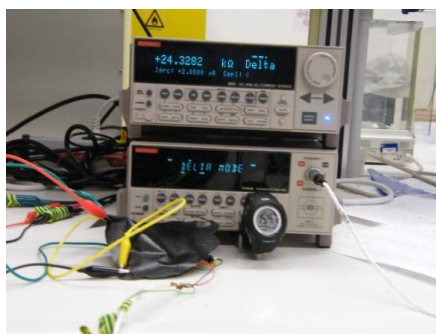
**Figura 91 Film di PVAc caricato con MWCNT ottenuto per casting**

Da ciascun film sono stati ritagliati dei campioni rettangolari di dimensioni 1 X 4 cm circa alla cui estremità minori sono stati realizzati dei contatti elettrici incollando dei fili con della pasta conduttiva a base d'argento.



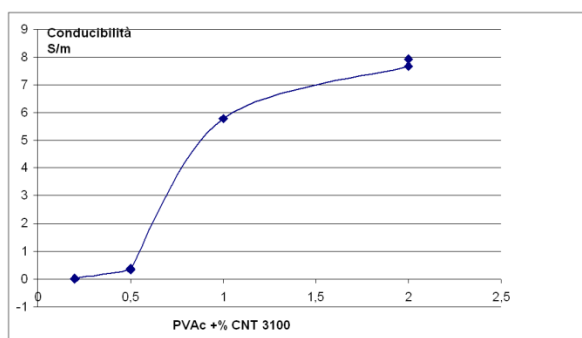
**Figura 92: Campione di PVAc + 1%wt MWCNT con contatti elettrici**

La misura della resistività elettrica è stata realizzata mediante un set-up sperimentale composto da un microamperometro ed un nano-voltmetro (Keithley).



**Figura 93 Set-up di caratterizzazione elettrica (microamperometro in alto e nanovoltmetro)**

Le misure di conducibilità elettrica, riportate su un grafico, danno:



**Figura 94 Curva di percolazione del PVAc caricato con MWCNT a diverse percentuali**

ovvero un ben definito andamento percolativo.

Sin dalla realizzazione dei provini per la misura della conducibilità ci si è resi conto delle scarse proprietà meccaniche del materiale, che è risultato essere estremamente fragile, quindi assolutamente inadatto per poter essere inserito all'interno di un composito.

La tecnica della carica di un polimero termoplastico e della realizzazione di un film sottile è stata adoperata per sperimentare un altro tipo di polimero: il polistirene.

### 5.3.2 Casting del Polistirene

Viste le scarse proprietà meccaniche del PVAc, si è pensato di sostituirlo con un polimero più resistente, facilmente reperibile e che fosse comunque solubile in un solvente.

La ricerca si è concentrata sul Polistirene, un polimero termoplastico di facile ripperimento solubile in solventi e con delle proprietà meccaniche decisamente migliori rispetto al polivinilacetato.

Per mezzo di alcune prove preliminari di solubilità si è osservato che il PS è solubile nel Tetraidrofurano (THF), mentre nel solo acetone il polimero si rammollisce e rigonfia ma comunque non si riesce a scioglierlo per poter far poi depositare il polimero con l'evaporazione dell'acetone.

Pertanto per ridurre la quantità di tetraidrofurano si è optato per sciogliere il polimero in una miscela di THF/Acetone nella ragione di 50/50 e si è visto anche che la concentrazione ottimale è di 10 parti di solvente ed 1 parte di polimero. Con tali proporzioni sono stati realizzati diversi film (Figura 95).



(a)



(b)

**Figura 95 Film di PS puro (a) e PS caricato con MWCNT (b) ottenuto per casting dalla miscela THF+Acetone**

Come nel caso del PVAc, sono state realizzate due diverse concentrazioni di nanotubi una allo 0.7% e la seconda all'1% wt la cui miscelazione è stata effettuata mediante il sonificatore.

Le due miscele sono state depositate separatamente in un recipiente piano e in un forno da vuoto è stato fatto evaporare il solvente.

Dai due diversi film ottenuti sono stati ritagliati dei campioni su cui sono stati effettuati dei contatti elettrici

Nella successiva tabella si riportano i valori di resistività in funzione della percentuale di carica. Si osserva che anche in questo caso già allo 0.7% il sistema è conduttivo, quindi si potrebbero verificare già a tale carica proprietà di piezoresistività.

Il film di PS caricato, a differenza del PVAc, si presenta molto flessibile e non fragile, anche con l'1% di nanotubi. Presenta, inoltre, caratteristiche meccaniche generali discrete che lo rendono interessante per l'applicazione prefissata.

% WCNT	Conducibilità (S/m)
1	1,9
0,7	0,7

**Tabella 6 Conducibilità Polistirene**

I pericoli derivanti dall'uso del tetraidrofurano (THF) ha fatto sì che tale sperimentazione fosse ridotta al minimo; ne è dimostrazione le sole due cariche realizzate, ed ha spinto ad approcciare al problema della realizzazione del film nanocaricato mediante la miscelazione con l'estrusore e la realizzazione del film con una pressa a piani caldi.

### **5.3.3 Film di Polistirene mediante estrusione e pressa a piani caldi**

Come visto per rispondere alla problematica derivante dall'uso, manipolazione e smaltimento di una grande quantità di solventi si è fatto ricorso alla carica del polistirene mediante un estrusore bivitamodello PolyLab Haake ptw 24/40 (L/D 40:1), dotato di viti co-rotanti interpenetranti presente presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali dell'Università di Napoli che ha provveduto a realizzare e fornire dei pellet di polistirene caricati con il 10% di nanotubi di carbonio e pellet di polistirene puro.



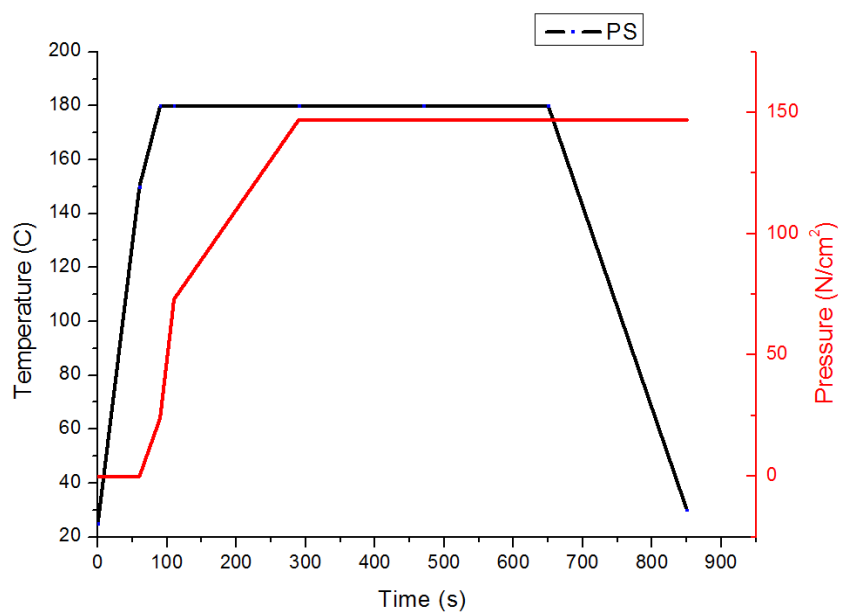
**Figura 96 Estrusore PolyLab Haake ptw 24/40**

Successivamente attraverso diverse prove di fusione con una pressa a piani caldi modello Collin P300 PM che è nella disponibilità del CIRA:



**Figura 97 Pressa a piani caldi Collin P300 PM**

è stato messo a punto un ciclo di pressofusione del polistirene caricato tale che permettesse la realizzazione di film dello spessore dell'ordine dei 100 $\mu$ m.



**Figura 98 Ciclo di pressofusione per ottenere film di Polistirene**

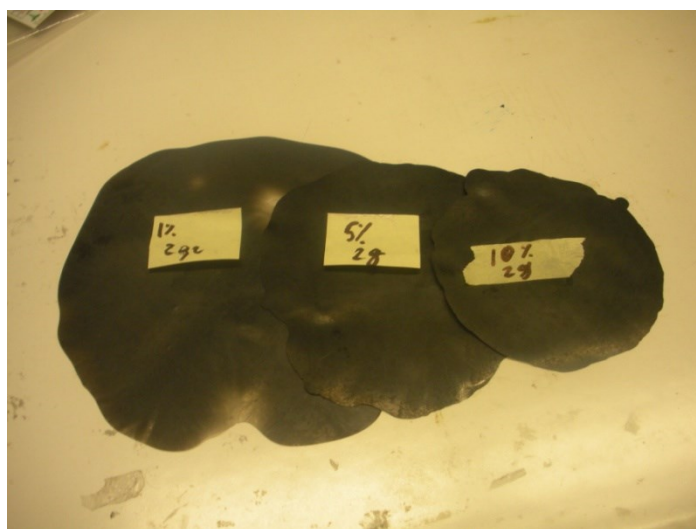
Combinando i pellet caricati al 10 % ed i pellet puri è stato possibile anche ottenere film con carica di nanotubi differenziata.

Tre differenti tipologie di film sono stati realizzati: la prima usando i soli pellet caricati al 10%, una seconda mescolando una pari quantità di pellet al 10% ed di pellet di polistirene puro al fine di ottenere una carica di nanotubi pari al 5%. Per omogeneizzare maggiormente i due differenti tipi di pellet, il processo di presso fusione è stato ripetuto per ben tre volte riducendo ogni volta il film ottenuto in pezzettini che venivano di nuovo pressofusi.

Infine una terza tipologia di film è stata realizzata in modo tale da avere una carica di nanotubi pari all'1%

Utilizzando lo stesso ciclo sono stati realizzati 3 differenti film partendo dalla stessa quantità di polimero (2 g).

E' interessante vedere i tre differenti film a confronto:

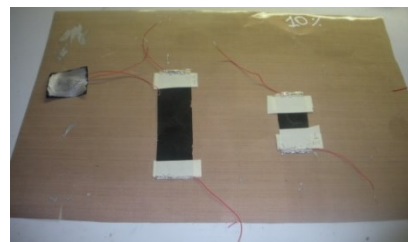
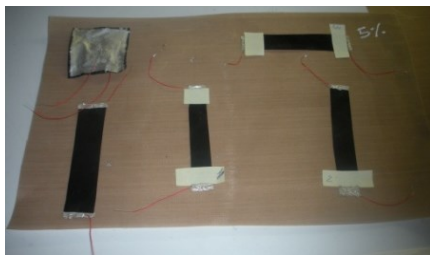


**Figura 99 Film ottenuti con 2 g di PS caricato con diverse percentuali di CNT**

si nota subito che il diametro dei tre film diminuisce con l'aumentare della carica di nanotubi, e di conseguenza lo spessore del film aumenta mantenendo gli stessi parametri di temperatura, pressione e tempo nella pressa a piani caldi. Ciò è dovuto all'aumento di viscosità che i nanotubi producono nel polimero.

Da tali film sono stati realizzati dei campioni rettangolari cui sono stati incollati dei contatti elettrici:





**Figura 100 Campioni di PS con 5% di CNT**

**Figura 101 Campioni di PS con 10% di CNT**

Il film ottenuto riducendo la carica di nanotubi all'1% presenta chiazze chiare ed è risultato essere non conduttivo, quindi tale carica è ancora sotto la soglia di percolazione.

La misura della conducibilità elettrica ha prodotto i seguenti risultati:

<b><i>Campioni film 5%</i></b>	<b>Lunghezza mm</b>	<b>Larghezza mm</b>	<b>Spessore mm</b>	<b>Resistenza <math>\Omega</math></b>	<b>Conducibilità S/m</b>
film1 A	95	24	0,128	14714	2,10E+00
film1 B	93	18	0,135	22048	1,74E+00
film2 C	94	19	0,123	59885	6,72E-01
film2 D	91	15	0,126	57595	8,36E-01

**Tabella 7 Conducibilità Film PS al 5% CNT**

Si può notare che i provini ricavati da due diversi film presentano una conducibilità comparabile avendo lo stesso ordine di grandezza.

<b><i>Campioni film 10%</i></b>	<b>Lunghezza mm</b>	<b>Larghezza mm</b>	<b>Spessore mm</b>	<b>Resistenza <math>\Omega</math></b>	<b>Conducibilità S/m</b>
Sample F	58	25	0,129	263,49	6,83E+01
Sample G	109	29	0,149	272,77	9,25E+01

**Tabella 8 Conducibilità Film PS al 10% CNT**

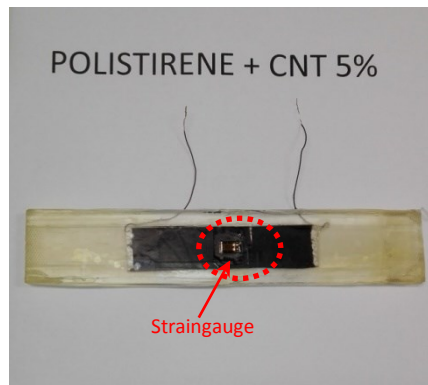
E' interessante fare un confronto sulle conducibilità elettriche del polistirene caricato con nanotubi con le due differenti tecniche. Si nota che con la tecnica del casting è possibile ottenere un sistema conduttivo con cariche di nanotubi inferiori all'1%, cosa che non è realizzabile con la miscelazione tramite estrusione. Ulteriormente si può notare come la conducibilità raggiunta con lo 0,7% di nanotubi nei film ottenuti per casting sia confrontabile con quella dei film con il 5% di nanotubi ottenuti con l'estrusione e la termo-pressatura. Da entrambe le circostanze si può dedurre che il processo di miscelazione con l'estrusore interferisce negativamente nella formazione dei percorsi conduttivi all'interno del polimero nanocaricato.

Una possibile spiegazione la si può trovare constatando che il processo di miscelazione con l'estrusore è un processo molto energico, dove il polimero pur vendendo rammollito grazie alla temperatura presenta ancora viscosità molto elevate e per far sì che i nanotubi si disperdano nel polimero viene miscelato mediante due viti contro-rotanti che esercitano sul composto sforzi di taglio impressionanti. Tale processo determina verosimilmente la frantumazione dei nanotubi, riducendone quindi la lunghezza. Si assiste pertanto all'innalzamento della soglia di percolazione ed alla necessità di quantità maggiori per ottenere valori di conducibilità confrontabili.

#### **5.4 Valutazione della piezoresistività del Polistirene con il 5% di nanotubi**

Per approfondire la possibilità di usare come elemento sensibile un layer di polistirene caricato si è provveduto alla valutazione delle proprietà piezoresistive di un campione caricato con il 5% di nanotubi.

Un campione di quelli preparati per la misura di conducibilità è stato inglobato in una resina epossidica ad elevata tenacità, in grado di sopportare senza rompersi deformazioni accentuate.



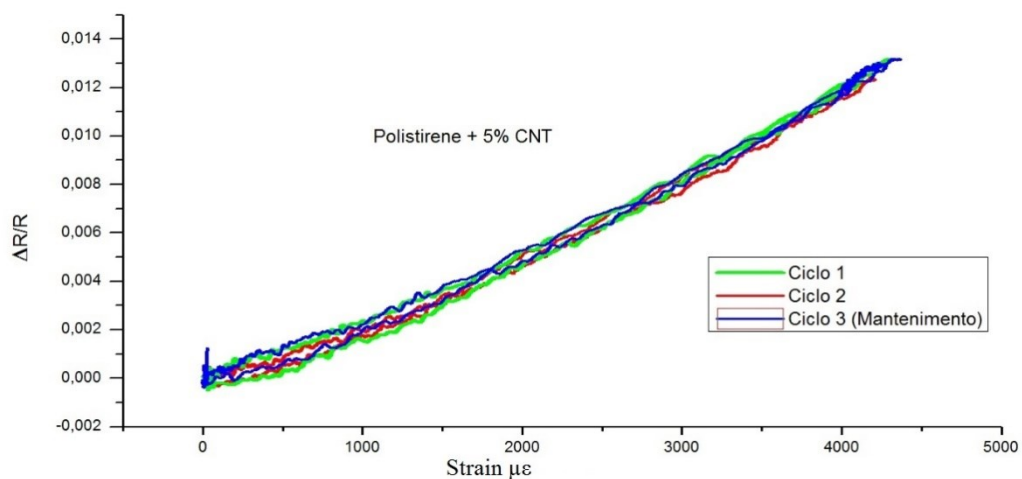
**Figura 102 Provino film di PS con 5% di CNT con strain gauge**

In tal modo è stato possibile clampare il campione sotto la macchina di prove meccaniche INSTRON4505 con cella di carico da 100KN. Per monitorare lo spostamento, sul provino è stato posto uno strain gauge.

Il provino è stato alimentato con una corrente continua fornita attraverso un Current Source di precisione modello Keithley 2182A e con un nanovoltmetro Keithley 6221 veniva registrata la tensione nel tempo con un sistema di acquisizione della Vishay, in contemporanea allo spostamento letto dallo strain-gauge.

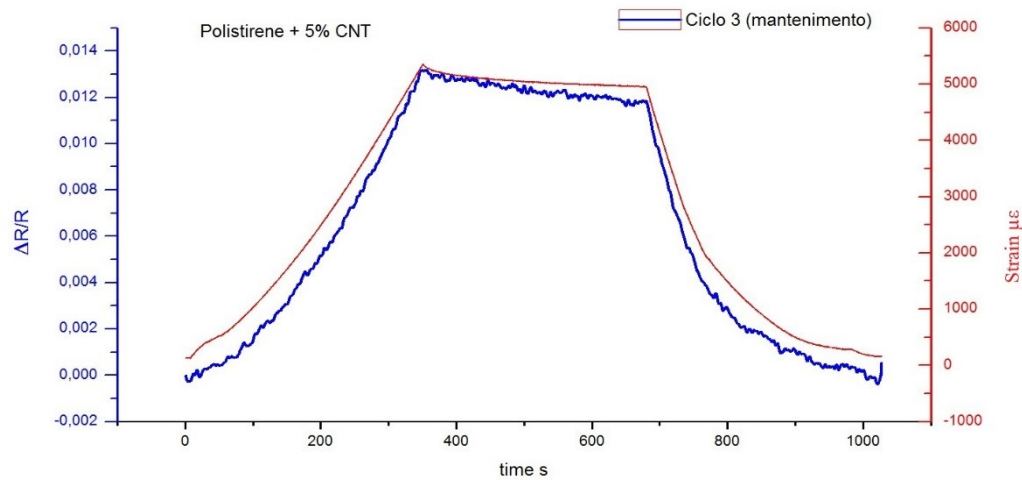
Il provino è stato inizialmente sottoposto a tre differenti prove di tensione, con uno spostamento massimo di circa lo 0,5% e con una velocità di circa lo 0,1% /min.

La variazione percentuale della resistenza è stata la seguente risposta:



**Figura 103 Cicli di carico e scarico PS con 5% CNT**

dalle quali si ricava un *fattore di Gauge* pari a 4. Inoltre la terza prova ha avuto anche una fase di stasi nel tempo della tensione meccanica applicata per circa 5 minuti ovvero:

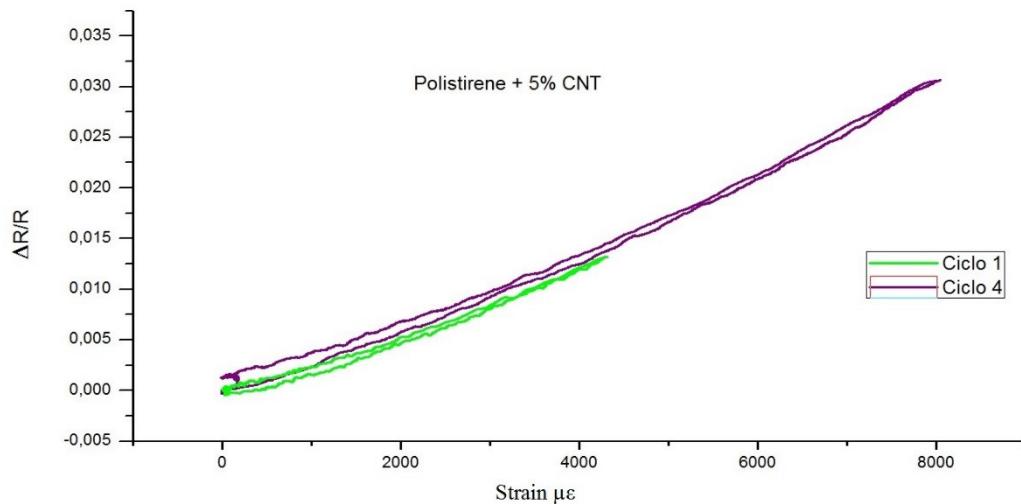


**Figura 104 Prova di creep PS con 5% di CNT**

si vede che il segnale registrato dal provino segue fedelmente il segnale dello spostamento nel tempo.

Inoltre si vede anche un leggero fenomeno di rilassamento durante la fase statica di mantenimento dello spostamento applicato, ma ciò è dovuto alle caratteristiche di funzionamento della macchina di prove meccaniche che in realtà lavora in controllo di forza, quindi nella fase di stasi segue il rilassamento della resina in cui è inglobato il provino sotto esame.

Un ultima prova è stata eseguita facendo raggiungere al provino uno spostamento massimo quasi doppio:



**Figura 105 Ciclo ad elevato spostamento del film di PS con 5% di CNT**

in tale evenienza appare maggiormente evidente un leggero fenomeno di isteresi ed una tensione residua che resta nel provino, indice di una piccola deformazione plastica.

## **5.5 Proprietà di adesione del film di polistirene con una matrice epossidica**

Come descritto nell'introduzione del capitolo, l'idea di utilizzare le proprietà di piezoresistività di un film di polistirene nanocaricato con nanotubi di carbonio è finalizzata alla realizzazione di un sistema di monitoraggio strutturale che si integri in un composito fibrorinforzato a matrice epossidica.

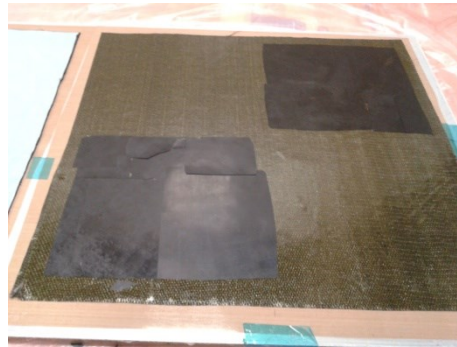
Pertanto è fondamentale valutare l'adesione del film nanocaricato con la matrice epossidica che si vuole usare.

E' noto infatti che solitamente c'è poca compatibilità tra matrici termoindurenti e matrici termoplastiche.

Per valutare il sistema sviluppato si è pensato di inserire un foglio di polistirene nanocaricato all'interno di un laminato realizzato con del preimpregnato di carbonio, da tale laminato estrarre dei campioni su cui fare delle prove di short beamshear, che è la prova usuale che viene fatta per valutare la forza di adesione tra le lamine di un materiale composito.

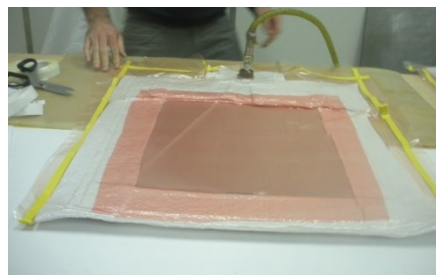
Dei fogli di polistirene sono stati inseriti nel mezzo delle 14ply di un laminato realizzato con del prepreg tipo HexPly ®M18 della Hexcel.

Come si vede dalla foto nel laminato sono state lasciate delle zone libere da dove poter ricavare i provini come riferimento per le proprietà del materiale puro.



**Figura 106 Inserimento del film di PS on 5% di CNT all'interno di un di un prepreg in carbonio**

Il laminato è stato messo sotto sacco a vuoto:



**Figura 107 Processo di manifattura del pannello in carbonio con il film di PS interno**

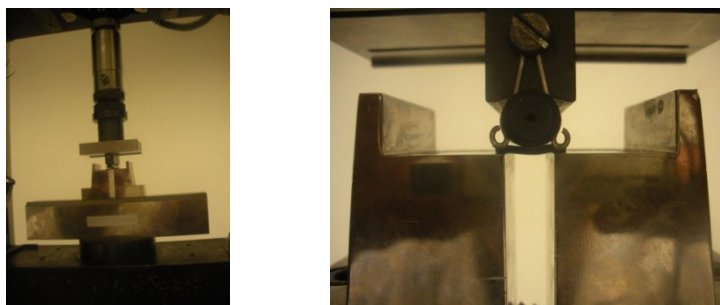
e messo a curare in autoclave con il ciclo di temperatura e pressione raccomandato dal datasheet del materiale.

Dal pannello sono stati estratti 6 campioni, di eguale lunghezza, 3 dalle zone ove era presente il film di polistirene nanocaricato, e altri 3 dalle zone ove non c'era il film.

C'è da sottolineare che lo spessore del laminato è risultato troppo sottile per poter rispettare appieno le regole previste dalla normativa ASTM D 2344 [130], in particolare non è stato possibile rispettare i rapporti indicati dalla stessa per quanto

riguarda le dimensioni relative tra la lunghezza del provino, il suo spessore e l'apertura della ganascia su cui il provino viene compresso.

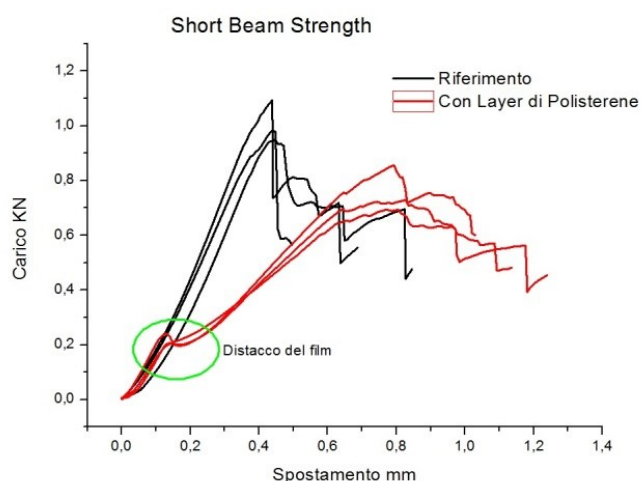
Ciò ha comportato che la misura ha un valore solo relativo, ma per la nostra indagine resta sufficiente.



**Figura 108 Prove di adesione dell' interlayer di PS**

Infatti durante la fase di taglio dei provini si è visto che il laminato con dentro il foglio di polistirene risultava facilmente delaminabile applicando una piccola forza con una punta nel mezzo della sezione del laminato stesso

A riprova dell'esperienza empirica, la facilità con cui è possibile delaminare il composito si vede chiaramente dai risultati delle prove meccaniche:



**Figura 109 Risultati prova di adesione interlayer di PS**

Infatti risulta che nei provini in cui c'è il foglio termoplastico compare un cedimento nel laminato a carichi molto bassi.

E' pertanto evidente che tale soluzione non risponde alle aspettative, pertanto si è fatto una ulteriore scelta del materiale, questa volta basandosi anche sulla compatibilità del termoplastico con le resine epossidiche.

## 5.6 Resine fenossidiche: Grilon™

Nella ricerca del materiale termoplastico che presentasse una elevata affinità chimica con i sistemi epossidici e che fosse facilmente reperibile si è pensato di andare a considerare i materiali usualmente utilizzati come tenacizzanti nelle formulazioni commerciali dei sistemi epossidici destinati alla realizzazione dei compositi [132]. E' evidente che tali materiali avere una buona affinità chimica con il sistema epossidico, al fine di non diventare dei difetti e quindi fonte di inneschi per eventuali cricche nella matrice. Di solito i materiali che vengono utilizzati come tenacizzanti sono polimeri termoplastici o elastomerici, quindi in tale classe di materiale è possibile trovare dei buoni candidati.

La scelta è ricaduta su un tipo di materiale commercializzato dalla EMS-Griltech con il nome di Grilon MS® che viene usualmente utilizzato nella tramatura nei tessuti in fibra di carbonio unidirezionali, è basato su resine termoplastiche di tipo fenossidichee pertanto si presenta in forma di rocchetti:



**Figura 110 Bobine di Grilon™**

Tale polimero termoplastico presenta una eccellente affinità con le matrici termoindurenti ed in letteratura è riportata la caratteristica di solubilizzazione dello stesso con una a matrice epossidica[132], [133], [134], [135].



### 5.6.1 Processo di Carica

Al fine di definire la temperatura per il processo di mescola e di estrusione, il materiale è stato caratterizzato mediante DSC.

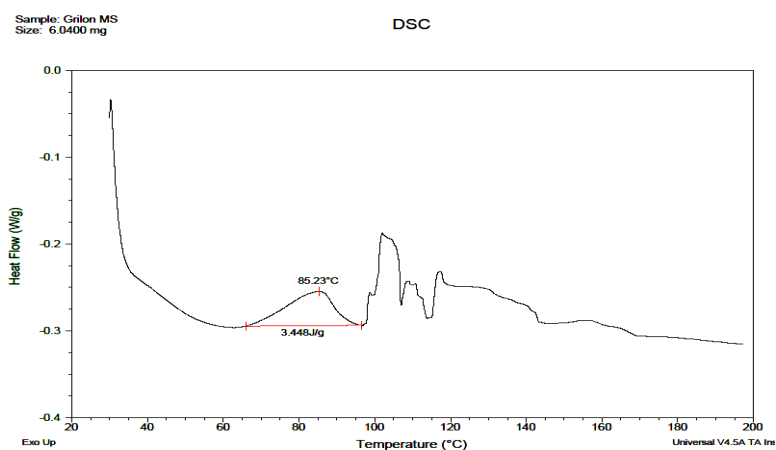


Figura 111 DSC Grilon™ 1° Run

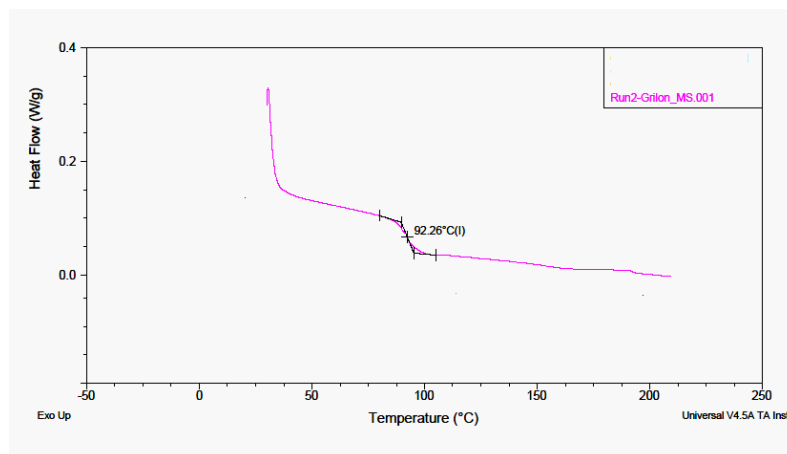


Figura 112 DSC Grilon™ 2° Run

Dal DSC si evidenzia una prima reattività che inizia intorno i 70°C, con ulteriori fasi reattive.

Facendo una seconda scansione sullo stesso provino fino a 200°C non si vedono più le reazioni iniziali, ma si evidenzia una Tg di 92°C.

Per miscelarlo con i nanotubi, è stato estruso, pellettizzato e quindi estruso di nuovo con l'aggiunta di nanotubi.

Avvalendosi collaborazione del Dipartimento dei materiali e della produzione della Facoltà d'Ingegneria dell'Università Di Napoli è stato possibile fondere, miscelare ed estrarre il filato di Grilon dopo averlo ridotto in fibre corte per poter essere inserito manualmente nel foro di alimentazione dell'estrusore bivite DSM Xplore Extruder. Tale estrusore ha finalità specifiche da laboratorio, infatti ha una ridotta capacità di processare il materiale: circa 3 gr di per ogni ciclo.



**Figura 113 Grilon™ ridotto in fibre corte**



**Figura 114 Estrusore bivite DSM Xplore Extruder,**

Il processo inizia con l'introduzione del polimero e dei nanotubi che vengono lasciati miscelare per alcuni minuti in maniera tale che i nanotubi si disperdano uniformemente nel polimero. Poi viene estruso un filo continuo che un pellettizzatore riduce in grani.

Il processo di estrusione è avvenuto a 140 °C, temperatura per la quale il Grilon raggiunge una viscosità idonea.

Il Grilon è stato estruso in forma di filo continuo rigido che è stato ridotto in pellet mediante un pellettizzatore.



**Figura 115 Pellet di Grilon™**

Una volta ottenuti i pellet di Grilon, sono stati premiscelati con i nanotubi di carbonio, e inseriti all'interno dell'estrusore, lasciando che il polimero si miscelasse con i nanotubi per circa 10 minuti al fine di ottenere una dispersione omogenea.

La fase di mixing nell'estrusore è avvenuta ad una temperatura leggermente maggiore (160°C) rispetto alla fase di estrusione del polimero puro, poiché occorre compensare l'aumento di viscosità del polimero dovuto alla presenza dei nanotubi.

Infine il compound è stato di nuovo estruso in maniera filiforme e di nuovo pellettizzato.

Sono stati realizzati batch di pellet caricati al 5% ed al 10% di nanotubi.



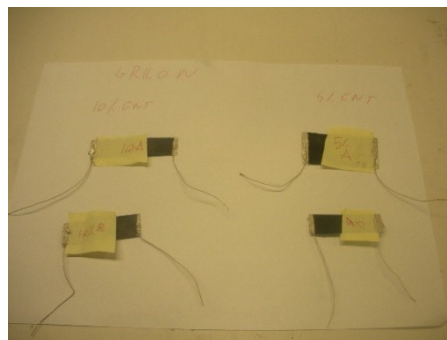
**Figura 116 Pellet di Grilon™ caricati con nanotubi di carbonio**

### **5.6.2 Valutazione quantitativa della conducibilità elettrica dei film di Grilon™**

Prima di valutare la funzione di piezoresistività dei film ricavati dai pelletnanocaricati, ne è stata misurata la resistività elettrica.

A tale scopo sono stati realizzati film per stampaggio mediante pressa a piani riscaldati con pellet di Grilon™ caricati con nanotubi al 5% ed al 10%.

Da tali film sono stati ricavati due diversi campioni di forma quadrangolare alle cui estremità sono stati realizzati dei contatti elettrici.



**Figura 117 Campioni di film di Grilon™ caricati al 5 e 10% con nanotubi**

I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

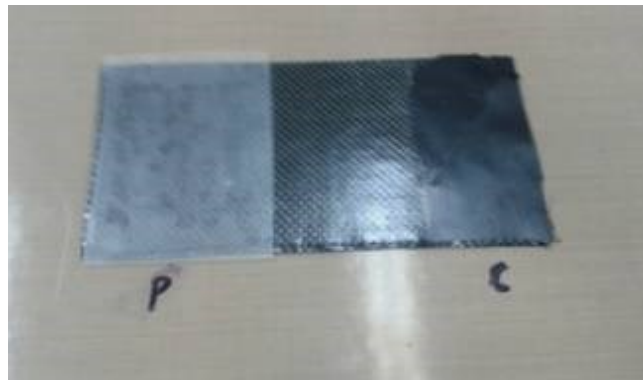
Sample	Larghezza mm	Lunghezza mm	Spessore mm	Resistenza $\Omega$	Conducibilità S/m
Grilon™ +10%CNT A	57	14	0,302	667,5	20,19
Grilon™ +10%CNT B	47	16	0,288	412,2	24,74
Grilon™ +5 %CNT A	50	26	0,188	1443	7,08
Grilon™ +5 %CNT B	43	15	0,169	1752,2	9,68

**Tabella 9 Conducibilità Films Grilon™ nanocaricato**

### **5.6.3 Valutazione quantitativa dell'adesione del layer in Grilon™: Short Beam Strenght**

Le proprietà di adesione dei film di Grilon™ nanocaricati sono state valutate mediante una prova di Short Beam Strenght seguendo la normativa ASTM D 2344 [131] per i laminati.

Un layer di spessore di 147 $\mu$ m di Grilon™ puro ed un altro di 156 $\mu$ m di Grilon™ caricato con il 5% di nanotubi di carbonio sono stati posti in zone differenti al centro di un laminato di 20 layer di un tessuto preimpregnato tipicamente aeronautico (Hexcel M18). Un parte del laminato è rimasta senza alcun layer al fine di estrarne il set di campioni come riferimento:



**Figura 118 Inserimento layer di Grilon™ all'interno di un laminato in fibra di carbonio**

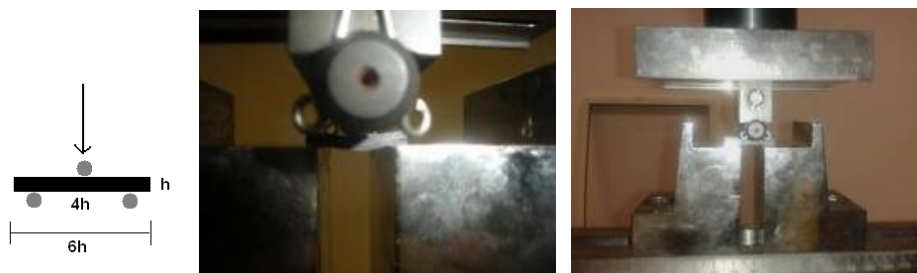
Il laminato è stato pertanto curato in autoclave secondo il ciclo di temperatura e pressione indicato dal datasheet.

Per effettuare le prove di Short Beam Strenght (SBS) occorrono provini di forma parallelepipedica aventi una lunghezza pari a 6 volte lo spessore del laminato, mentre la larghezza deve essere doppia rispetto lo spessore.



**Figura 119 Provini Short Beam Strenght**

Il provino viene posto a cavallo di due estremità distanti 4 volte lo spessore e nel punto centrale viene applicato il carico:



**Figura120 Set-up sperimentale della prova Short Beam Strenght**

Dal massimo carico raggiunto durante il test  $P_M$  si calcola la Forza di Short Beam FSB:

$$F_{SB} = 0,75 * \frac{P_M}{b * h} \quad (5.1)$$

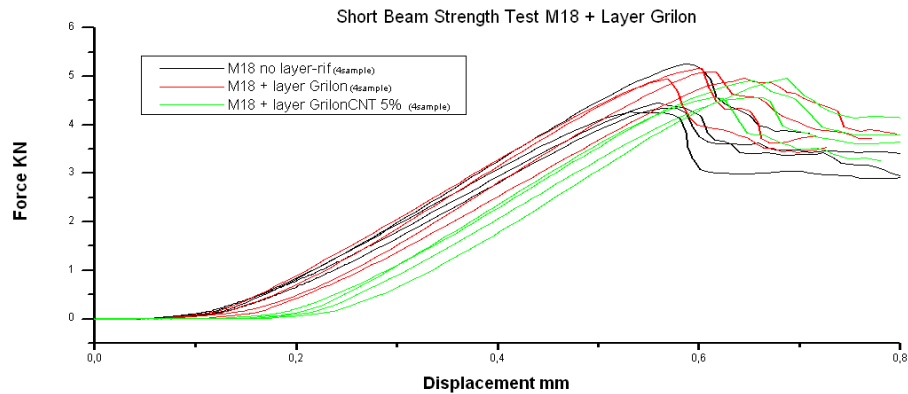
Dove  $h$  è lo spessore e  $b$  la larghezza del provino.

Sono stati effettuati test su 4 campioni per ciascuna tipologia di laminato:

- senza film, che è il riferimento
- con un film di grilon™ puro

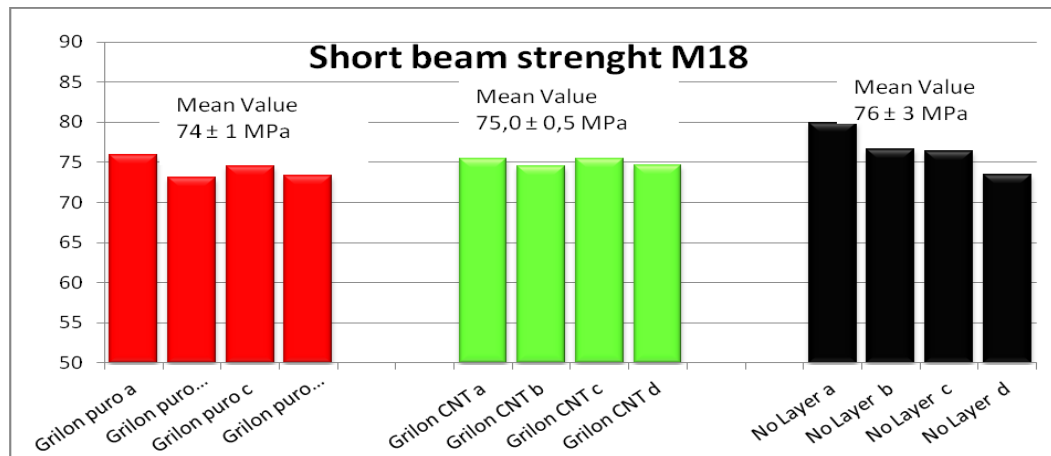
-con un film di grilon caricato con il 5% di nanotubi

I risultati sono riportati in figura.



**Figura121 Short Beam Strenght Test; curva forza- spostamento**

Il grafico seguente riporta i valori di Forza di Short Beam:



**Figura 122 Sintesi risultati Short Beam Strenght**

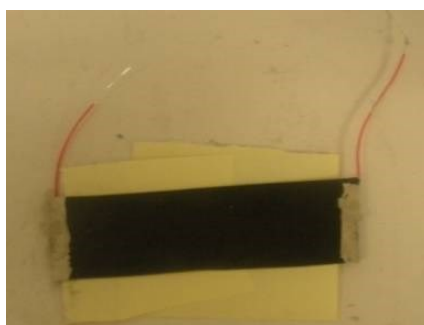
Si vede che i valori per la forza di short beamstrenght per i laminati con il foglio di temoplastico puro e caricato, restano simili a quelli del laminato senza layere ciò dimostra che l'inserimento del layer termoplastico in Grilon™ non è fonte di delaminazione del composito.

Questo è un risultato molto interessante ai fini degli obiettivi finali del progetto poiché dimostra la completa integrabilità e pertanto il suo possibile impiego nella manifattura tradizionale dei compositi per integrare in essi una nuova funzionalità quale quella del monitoraggio strutturale.

#### **5.6.4 Proprietà di piezoresistività del Grilon caricato al 5% ed al 10% di nanotubi**

La funzionalità di strainsensing è stata misurata sui film di Grilon™ caricato al 5 ed al 10% con nanotubi di carbonio.

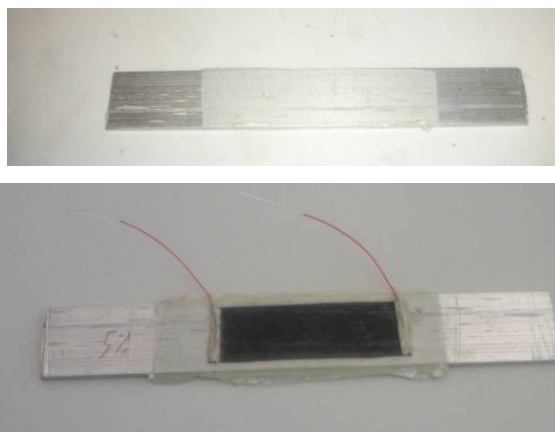
Ai campioni di film rettangolari sono stati realizzati dei contatti elettrici alle estremità:



**Figura 123 Dettaglio dei film realizzati con i contatti elettrici**

Successivamente tali campioni sono stati incollati su di un supporto in alluminio mediante l'uso di un adesivo strutturale che garantisca sia l'isolamento elettrico del film dal supporto in alluminio che l'adesione meccanica:





**Figura 124 Film di Grilon incollato su un supporto metallico**

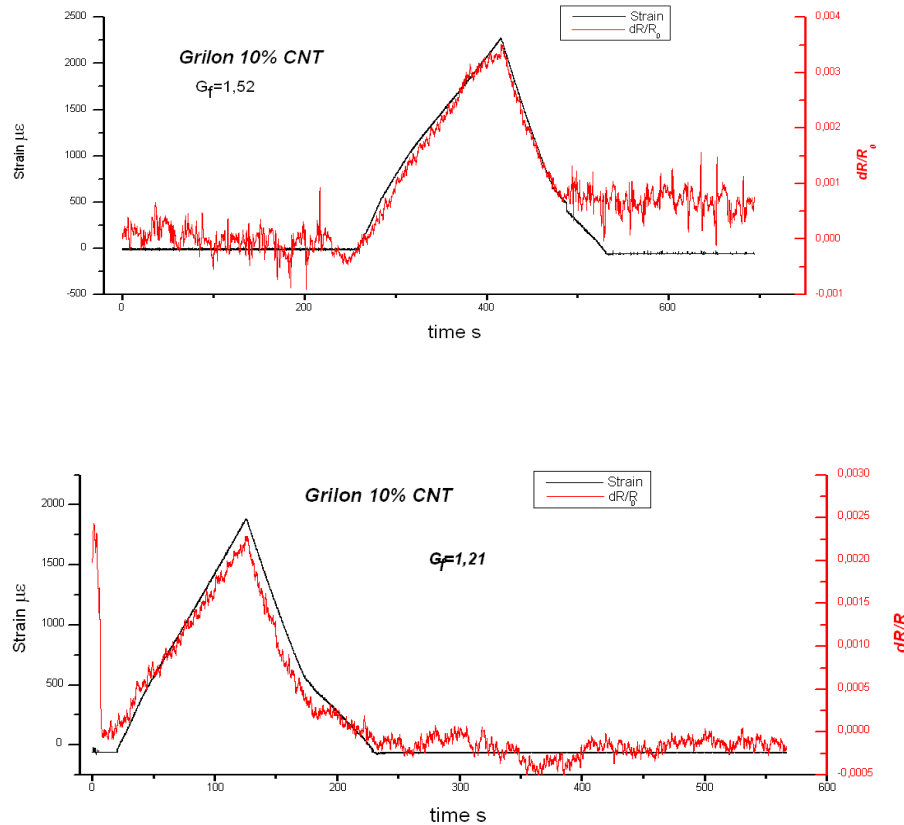
I provini sono stati sottoposti contemporaneamente a trazione meccanica, mediante una macchina per prove meccaniche INSTRON 4505, e ad un flusso di corrente stabile. Le grandezze misurate sono state la tensione elettrica, ai capi del provino, e lo spostamento, attraverso uno strain gauge.



**Figura 125 Provino montato sotto la INSTRON 4505**

Sono stati eseguiti diversi test sul film caricato al 10%.

Sono state fatte due prove di carico e del successivo scarico ad una velocità di 2 mm/min. Sono riportati in funzione del tempo gli andamenti di strain vs variazione della resistenza elettrica. Inoltre è riportato il relativo *fattore di Gauge* :

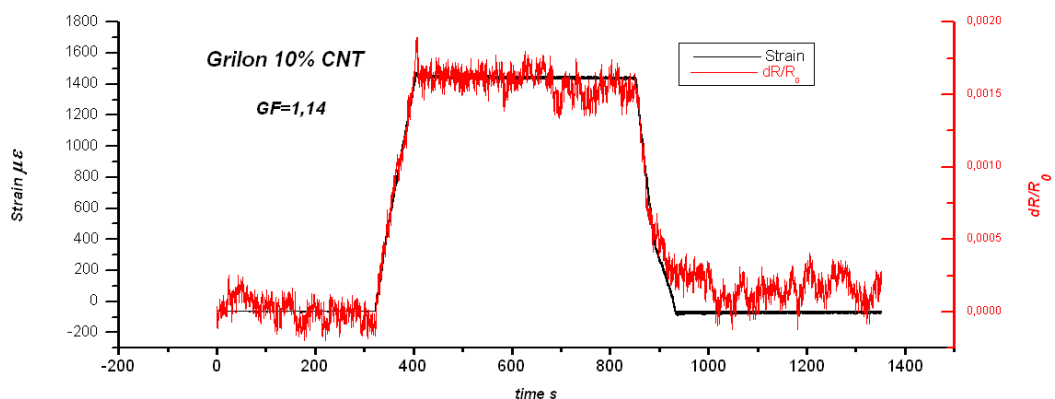


**Figura 126 e Figura 127 Andamento della resistenza elettrica in funzione dello strain  
(carico e scarico a 2mm/min)**

Da tali test si evince che il materiale presenta una debole piezoresistività con un fattore di Gauge di poco maggiore ad 1.

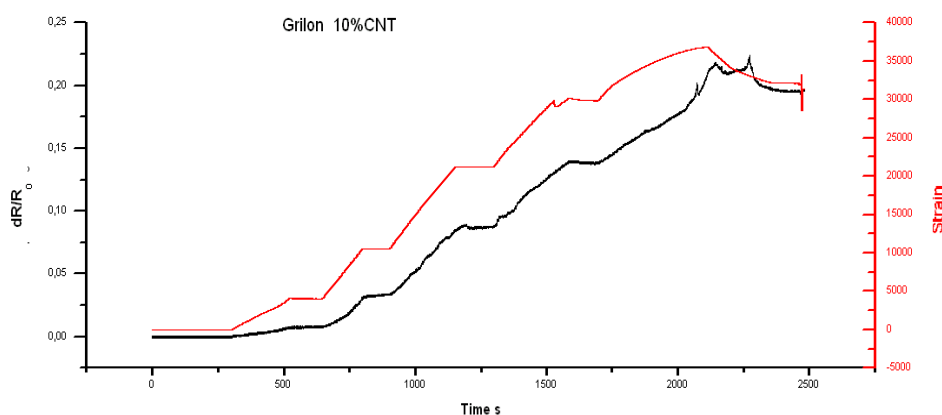
Un' ulteriore prova è stata effettuata sottoponendo il provino ad uno strain fino circa 1300 $\mu\epsilon$ , un mantenimento per oltre 8 minuti e il successivo scarico.

Si osserva in questo caso che il segnale segue lo spostamento, ma il fattore di Gauge risulta comunque di poco superiore all'unità:



**Figura 128** Andamento della resistenza elettrica in funzione dello strain del film caricato al 10% di CNT; deformazione fino circa 1300 $\mu\epsilon$ , mantenimento per oltre 8 minuti e il successivo scarico

Infine il provino è stato sottoposto ad spostamenti via via sempre maggiori ad intervalli fino a deformare in maniera irreversibile il supporto in alluminio:

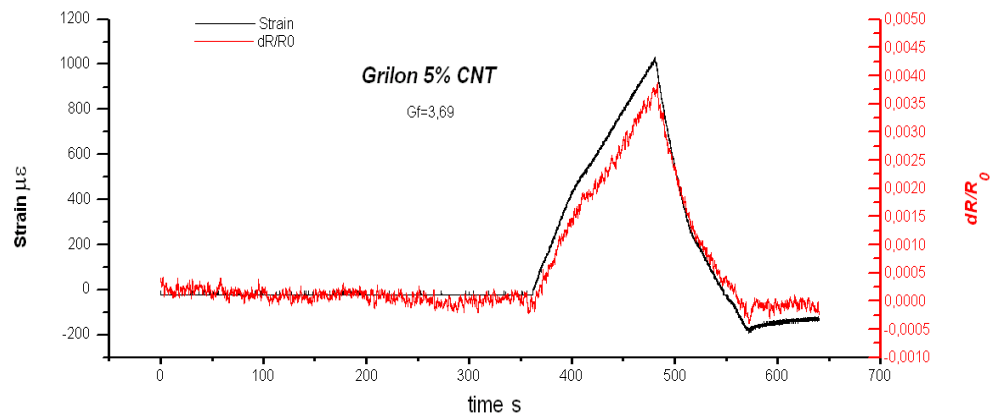


**Figura 129** Resistenza elettrica e strain in funzione del tempo per il film al 10% di CNT

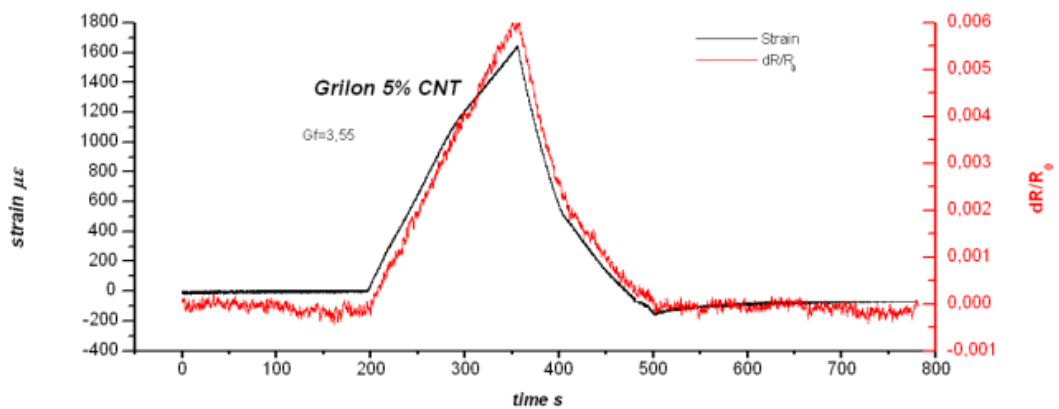
Si può notare comunque che la variazione delle resistenza (curva nera) segue lo spostamento.

L'analisi delle proprietà di piezoresistività è stata condotta anche su un film caricato al 5%, in cui ci si aspetta un *fattore di Gauge* più alto.

Inizialmente sono stati eseguiti due test di carico e scarico con un primo spostamento di circa 1000 $\mu\epsilon$  e quello successivo di circa 1600  $\mu\epsilon$ :



a)

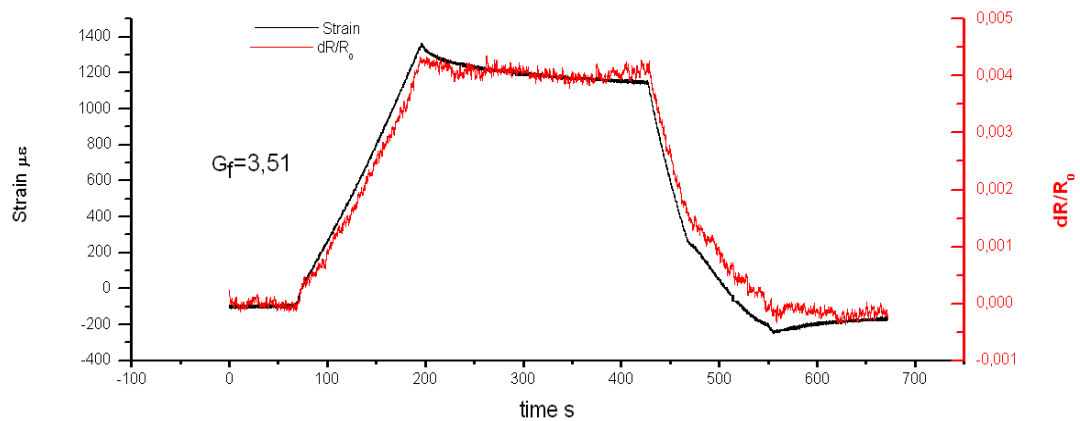


b)

**Figura 130** Variazione della resistenza elettrica e strain in funzione del tempo per il film al 5% di CNT; carico e scarico con strain a) di circa 1000 $\mu\epsilon$  e b) di circa 1600  $\mu\epsilon$ :

In tali condizioni sono stati registrati valori di *gaugefactor* di circa 3,6.

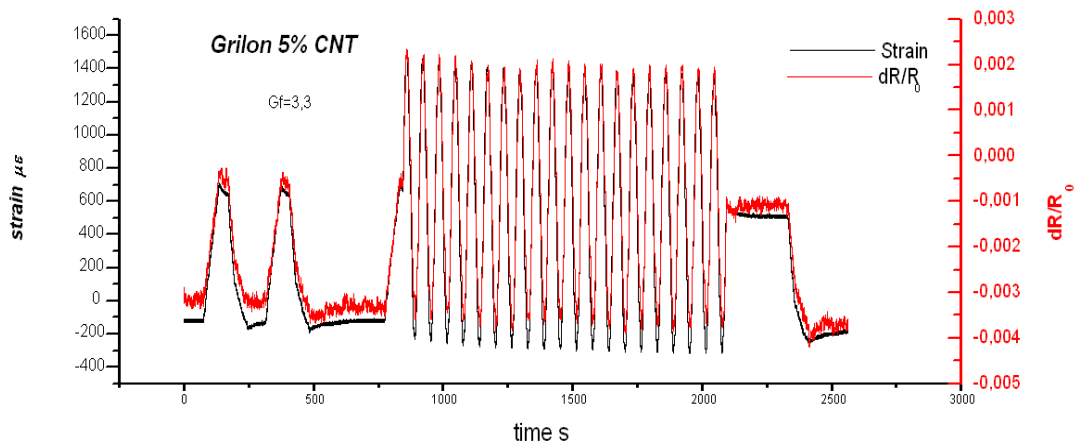
In una prova di carico fino a 1400 $\mu\epsilon$ , mantenimento per circa 4 minuti ed infine scarico, si è registrato l'andamento in figura:



**Figura 131: Resistenza elettrica e strain in funzione del tempo per il film al 5% di CNT; carico a strain di 1400μs, mantenimento per 4 minuti e scarico**

Anche in tal caso si è avuto un *fattore di Gauge* in linea con i precedenti ed un segnale ben sincronizzato con lo spostamento applicato.

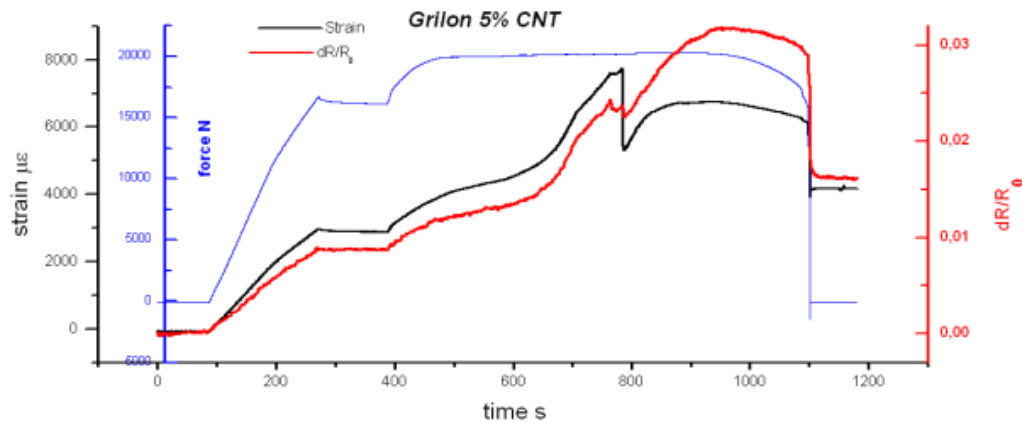
Un ulteriore interessante prova è stata fatta sottoponendo il provino a 20 cicli ciascuno della durata di un minuto di ampiezza di circa 2000μs:



**Figura 132: risposta della resistenza elettrica in funzione dello strain in una prova di 20 cicli con ampiezza di circa 2000μs della durata di un minuto ciascuno:**

Da tale prova è emersa una buona stabilità della risposta. Man mano che i cicli aumentano la variazione della resistenza elettrica riesce a seguire molto bene lo spostamento ed il fattore di Gauge si mantiene anch'esso con un valore di 3,3 pressoché costante.

Infine il provino è stato sottoposto a deformazioni sempre maggiori fino ad arrivare a snervare e successivamente a rompere il supporto in alluminio, ottenendo i seguenti risultati:



**Figura 133** Risposta della resistenza elettrica e della forza in funzione della deformazione; il provino è stato portato fino allo snervamento del supporto di alluminio

Il film di grilon caricato al 5% con nanotubi si è dimostrato capace di monitorare finanche elevati strain data la sua elevata flessibilità.

## 5.7 Obiettivi raggiunti

Dopo aver valutato diversi tipi di polimeri termoplastici e dopo aver sperimentato diverse tecniche per la dispersione di nanotubi in una matrice termoplastica, è stato individuato un polimero a base di resine fenossidiche che risulta del tutto affine alle usuali matrici eposidiche dei materiali compositi.

Il polimero termoplastico selezionato, noto con il nome di Grilon, è stato caricato con nanotubi di carbonio e si sono realizzati dei film sottili che hanno mostrato una interessante proprietà di piezoresistività elettrica.

## Capitolo 6

### **Processo di Integrazione di matrici nanocaricate in compositi fibrorinforzati: realizzazione di compositi multiscala**

Scopo principale di questa parte del lavoro di tesi è riferire le attività di ricerca svolte per la realizzazione di un composito multiscala con capace di rilevare un eventuale stato di tensione applicato dall'esterno grazie all'integrazione di una matrice polimerica nanocaricata con nanotubi di carbonio.

Nella descrizione dei processi di carica di polimeri con nanotubi di carbonio e delle successive analisi delle proprietà di piezoresistività che tali nanocompositi presentano sono stati individuati sia una specifica resina termoindurente a base epossidica che un polimero termoplastico a base di resine fenossidiche e commercializzato con il marchio Grilon™.

Pertanto la descrizione dell'individuazione del metodo della realizzazione di un pannello fibrorinforzato con le due differenti tipologie di matrici sarà affrontata in maniera separata.

La descrizione delle principali tecniche di manifattura dei compositi è finalizzata all'individuazione delle criticità che si possono presentare nella loro applicazione al caso di un composito con matrice nanocaricata.

Successivamente verranno presentati i tentativi fatti al fine di individuare un processo ottimale per realizzare un composito multiscala con matrice termoindurente nanocaricata.

La sperimentazione sulle matrici termoindurenti si conclude mostrando la capacità di monitoraggio strutturale di un composito multiscala intelligente che sfrutta le proprietà piezoresistive della matrice caricata con nanotubi di carbonio e grafene.

In maniera analoga vengono mostrate le fasi di realizzazione di due pannelli: uno in fibra di carbonio ed un altro in fibra di vetro con in mezzo un foglio sottile di Grilon caricato con nanotubi.

Infine vengono verificate la proprietà di monitoraggio strutturale implementata con il layer termoplastico nanocaricato nei due pannelli



## 6.1 Confronto tra le tecniche di realizzazione dei compositi

Per individuare quale metodo realizzativo può essere utilizzato per fare un composito con i materiali studiati e selezionati nei due capitoli precedenti utile un confronto tra i parametri di processo delle varie tecniche di manifattura di un composito al fine di aver un elemento indispensabile per la scelta del processo più adatto a seconda delle condizioni di operabilità dei materiali che si hanno a disposizione:

Processo	Viscosità di esercizio	Tempo di operabilità	Temperatura Max di iniezione	Temperature Max di Cura
RTM	200 mPas typical up to 600 under high pressure	20-60 minutes typical	80-120 °C	180°C typical
Infusione	300mPas typical	20-60 minutes typical	up to 80°C typical	180°C max
Prepreg	up to 3000 mPas during curing	20-120 minutes typical	--	180°C typical

Tabella 10 Parametri di processo per le differenti tecniche di manifattura dei compositi

## 6.2 Definizione di un processo di infusione possibile

Dall'esame dei vari processi possibili, applicabili nel caso di realizzare un pannello con una matrice nanocaricata si vede che il parametro da tener presente per poter fare delle valutazioni sul processo è la viscosità della matrice nanocaricata.

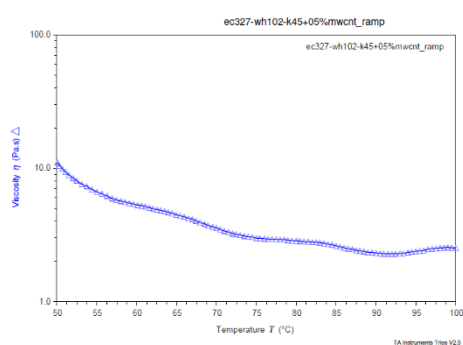
Infatti si è visto sperimentalmente che la dispersione di nanoparticelle all'interno di una matrice polimerica liquida ne modifica pesantemente la sua viscosità, tale effetto è imprescindibile dal processo di carica stesso ed anzi è un'indicazione diretta della bontà della dispersione fatta.

Pertanto per poter fare una qualsiasi considerazione sul processo di manifattura di

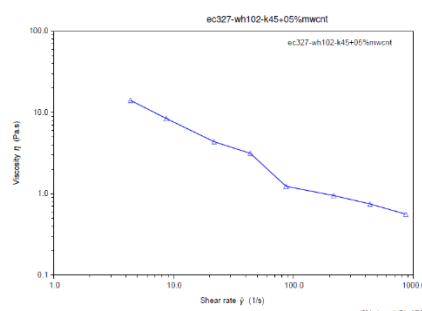
un manufatto di materiale in composito avente una matrice nanocaricata è prioritaria un'analisi reologica della matrice stessa.

Partendo dai risultati delle prove di piezo-resistività effettuate su un set di resina caricata a differenti percentuali di nanotubi descritte nel passato semestre si è scelta la percentuale ottimale per poter realizzare i pannelli di fibra e matrice nanocaricata. E' stata selezionata una carica dello 0,5% di nanotubi

Si è pertanto provveduto ad eseguire una caratterizzazione reologica:



**Figura 134** Viscosità EC327 +0,5% CNT al variare della temperatura



**Figura 135** Viscosità EC327 + 0,5% CNT al variare dello shear rate

Si vede che il valore di viscosità della resina nanocaricata sono troppo elevati per gli usuali metodi di realizzazione, l'aumento della temperatura, contribuisce a far diminuire la viscosità della resina nanocaricata, ma rimane comunque oltre i limiti consigliati per la liquidinfusion.

## 6.3 Tentativo con Liquid Infusion

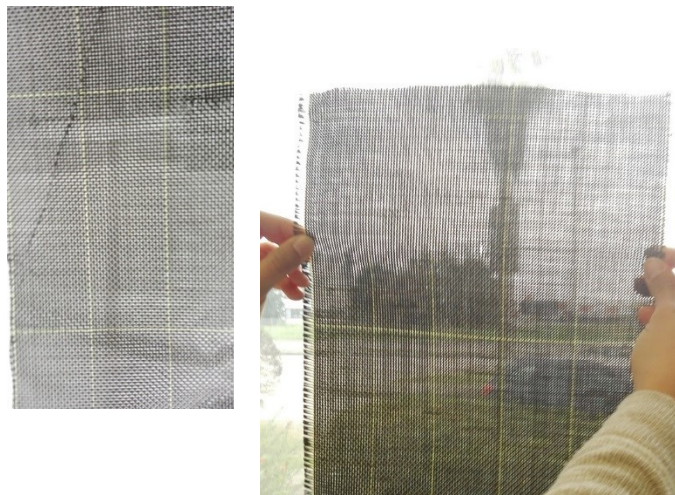
Per semplicità e praticità con la tecnica, si è voluto fare un tentativo di realizzazione del pannello con la matrice nanocaricata con la tecnica classica della liquidinfusion. Tale tecnica ha parametri usuali di processo per i quali una resina nanocaricata con nanotubi risulta non adatta, perciò tale tentativo va visto nell'ottica di prendere confidenza con l'assemblamento dei materiali, di evidenziare e proporre soluzioni alle criticità che emergeranno nella fase realizzativa.

Seguendo lo schema (**Figura 121**) la resina viene riscaldata al fine di diminuirne la

viscosità in un recipiente che attraverso un tubo in nylon di (8mm) lo connette al sacco a vuoto.

Nel sacco a vuoto è presente una preforma secca di diverse plies di carbonio e sulla faccia superiore è posto un distribution medium (un retino) che facilita il flusso della resina su tutta la superficie del pannello, mentre il vuoto nei pori della preforma vengono riempiti dalla resina secondo la via più breve disponibile; ovvero attraverso lo spessore.

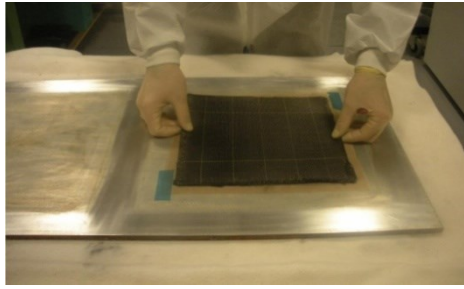
Il carbonio utilizzato è un tessuto tipo Toho Tenax G30550 3K HTA 5131 200tex, plain weave che presenta la particolarità di essere molto permeabile:



**Figura 136 Tessuto Toho Tenax G30550 3K HTA 5131**

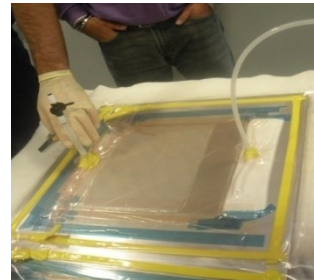
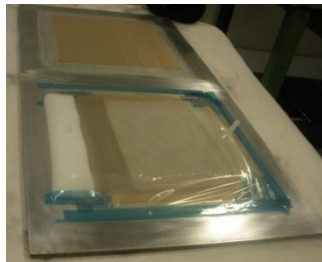
Si è proceduto pertanto alla realizzazione di 2 pannelli da infondere; uno con la resina caricata e l'altro con la resina pura che rappresenterà il riferimento.

Sono stati preparati due pannellini 30 X 30 cm di tessuto di carbonio tipo plainwave formati dalla sovrapposizione di 7 ply ciascuno spesso 0,2mm.



**Figura 137 Stesura preforma secca**

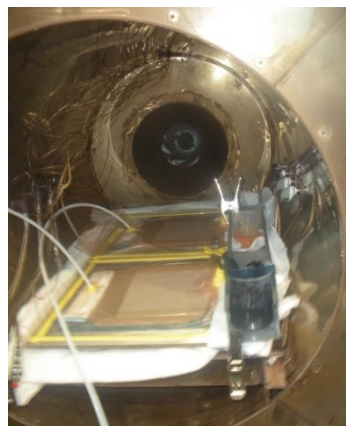
I due laminati sono stati poi chiusi in due sacchi a vuoto separati.



**Figure 138 e 139 Fasi realizzazione sacco a vuoto**

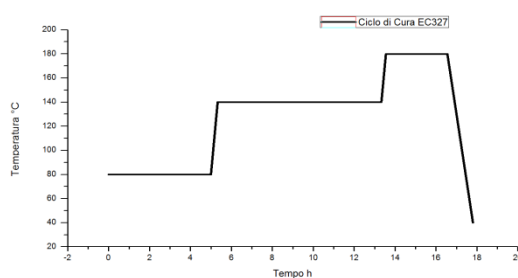
L'infusione dei pannelli è stata fatta mettendo l'intero tool per l'infusione dentro l'autoclave e termostatando tutto a circa 80°C.

Il pannello con la resina pura ha impiegato circa 15 minuti per infiltrarsi, mentre per quello con la resina nanocaricata l'infusione è durata circa 35 minuti.



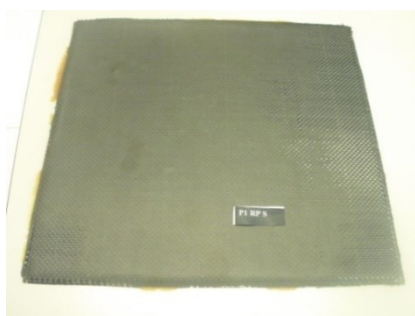
**Figura 140 Iniezione a 80°C**

I pannelli sono stati curati mantenendo la temperatura ad 80°C per 5 ore, poi la temperatura è stata portata a 140°C con una rampa di 3°C/min, e mantenuta per 8 ore, l'ultimo step a 180° è stato mantenuto per altre 3 ore ed infine sono stati raffreddati lentamente (2°C/min) al fine di evitare che si creino stress tensionali interni che deformerebbero il pannello.

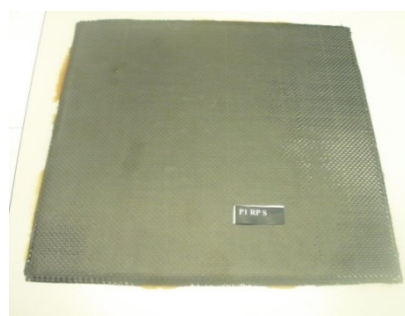


**Figura 141 Ciclo di cura EC327**

Il pannello con resina pura si presenta:



**Figura 142 Lato Superiore pannello infuso Resina Pura**



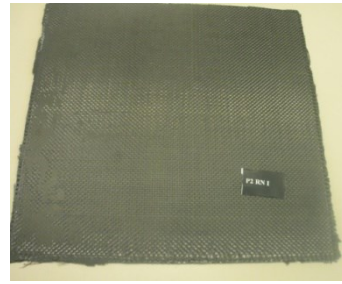
**Figura 143 Lato Inferiore pannello infuso Resina Pura**

Sia sul lato superiore che in quello inferiore si vedono chiazze secche, ovvero dove finisce il distribution medium, ma ad una ispezione visiva generale si può definire essere di una qualità sufficientemente buona.

Mentre per il pannello con resina nanocaricata:



**Figura 144 Lato Superiore pannello infuso  
resina nanocaricata**



**Figura 145 Lato Inferiore pannello infuso  
con resina nanocarita**

si nota una ulteriore scarsa compattazione .

Nella faccia inferiore si vedono solo alcune piccole chiazze di infiltrazione riuscita.

## 6.4 Analisi microscopica

### 6.4.1 Pannello con resina pura

Per un'analisi più approfondita della qualità dei due pannelli è stata fatta un'ispezione mediante microscopia ottica.

Quattro campioni larghi circa 3cm ciascuno sono stati tagliati dal pannello lungo i quattro lati.

Ciascun campione è stato osservato al microscopio ottico in tre differenti punti: vicino agli estremi ed al centro del campione.

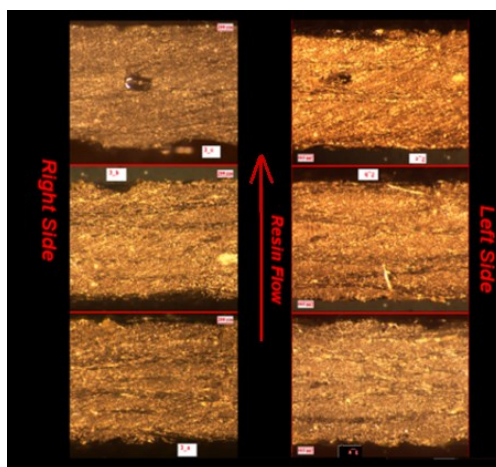


Figura 146 Analisi microscopica pannello LI con EC237 pura

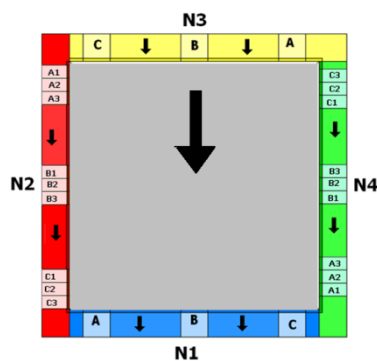
E' possibile notare la presenza di qualche vuoto giusto nella zona vicino al vent di sfogo della resina, ma per il resto il pannello si presenta ben infuso.

### 6.4.2 Pannello con resina nanocaricata

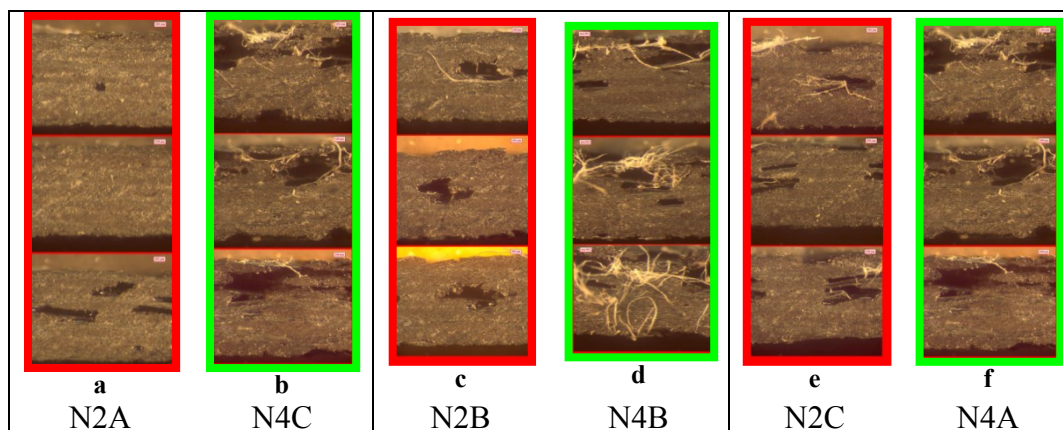
Visti i risultati ottenuti per il pannello infuso con la resina nanocaricata, si è fatta un'analisi più approfondita.

Diversi campioni sono stati presi in diversi punti del pannello come indicato dalla seguente legenda:

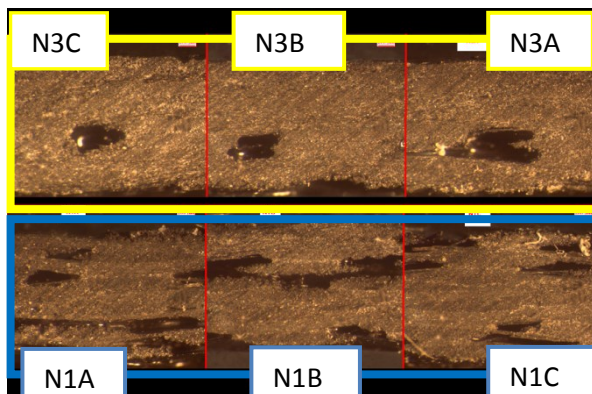




**Figura 147 Schema prelievo provini da pannello con LI EC327 caricata con 0,5% CNT**



**Figura 148 (a b c d e f) Analisi microscopica pannello LI EC327 con 0,5% CNT**



**Figura 149 Analisi microscopica pannello LI EC327 con 0,5% CNT inlet outlet**

Nel pannello nanocaricato si nota la presenza di vuoti in tutte le diverse parti del pannellino, anche se una maggiore presenza si evidenzia nella parte finale del pannellino infuso N1.

E' da notare anche una differenza tra i due lati; il lato N4 presenta maggiore porosità del lato N2 [135].



## 6.5 Messa a punto tecnica di infusione

Alla luce dei scarsi risultati ottenuti con la tecnica dell'infusione, si è pensato di cambiare tecnica, prendendo spunto dalla resinfilm infusion.

Tale tecnica si realizza ponendo su un telo distaccante un film di resina di spessore uniforme, steso mediante una dima.

Sopra tale film viene posta la preforma di fibre secche con sopra una riserva di vuoto fatta da un tessuto poroso, infine si realizza il sacco.

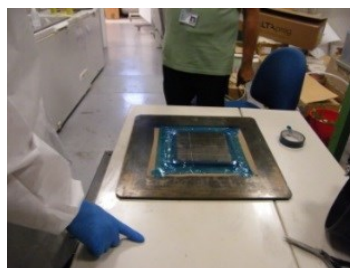
Viene praticato il vuoto nel sacco e posto in autoclave sotto pressione per il ciclo di cura.

La resina dal fondo impregna la preforma secca, l'eccesso va a riempire il tessuto poroso posto sopra la preforma che contemporaneamente garantisce la compattazione del laminato.

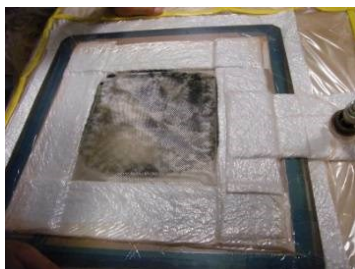
Si è così infiltrata una preforma di ben 20 plies.



(a) Stesura film di resina allo 0,5%



(b) Stesura preforma



(c) Sacco a vuoto

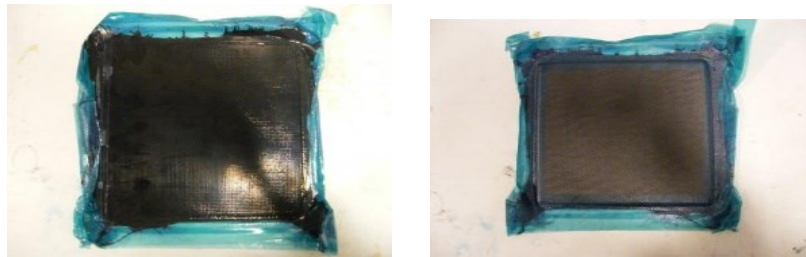


(d) Cura in autoclave a 7 bar

**Figura 150 (a), (b), (c), (d) Fasi realizzazione pannello per bulk infusion con EC327 con 0,5% CNT**

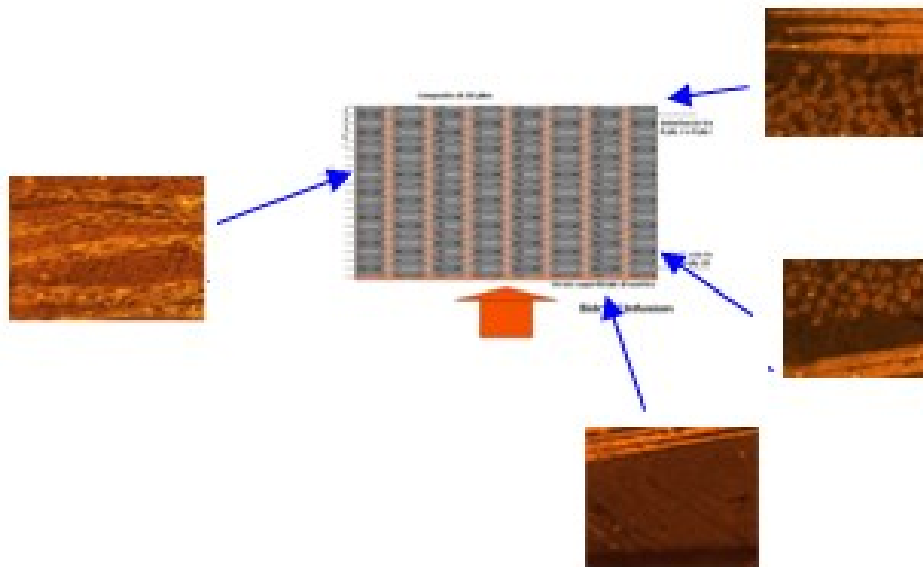
### 6.5.1 Analisi microscopica

Il pannello ottenuto è stato sottoposto ad un'analisi microscopica:



**Figura 151 Pannello di 20 plies con EC327 con 0,5% CNT**

è stato osservato al microscopio ottico:



**Figura 152 Analisi microscopica pannello 20 plies con EC37 con 0,5% CNT**

Dall'analisi al microscopio si deduce che c'è stata una completa impregnazione dell'intero pannello composto nonostante fosse composta da ben 20 plies inoltre non si evidenzia la presenza di vuoti.

Si può notare che il rapporto tra resina / fibre va a diminuire nella direzione di impregnazione.

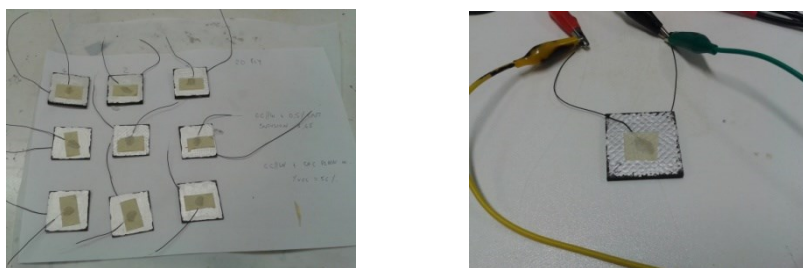
C'è un eccesso di resina nella faccia inferiore del pannello.

Si può concludere che tale tecnica di impregnazione è senz'altro da preferire rispetto la classica liquidinfusion [136].

## 6.6 Caratterizzazione conducibilità elettrica trasversa

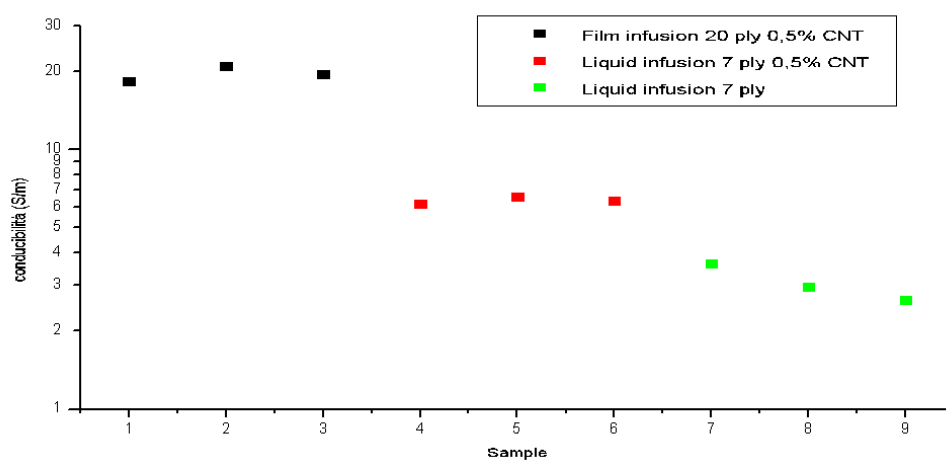
Sui diversi pannelli realizzati sono state fatte caratterizzazioni della conducibilità elettrica nella direzione trasversa dei pannelli infusi.

Sono stati tagliati tre campioni quadrati per ciascun pannello, di 3cm di lato circa. Ciascun lato è stato metallizzato con una vernice d'argento e sono stati fatti dei contatti elettrici con una pasta epossidica conduttiva a base d'argento.



**Figura 153** Campioni per la misura della conducibilità elettrica trasversa

Sono state effettuate le misure di conducibilità con il sistema Keithley ottenendo i seguenti valori di conducibilità elettrica trasversa:

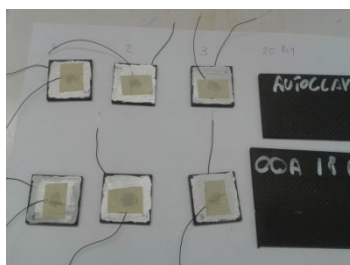


**Figura 154** Risultati della conducibilità elettrica trasversa

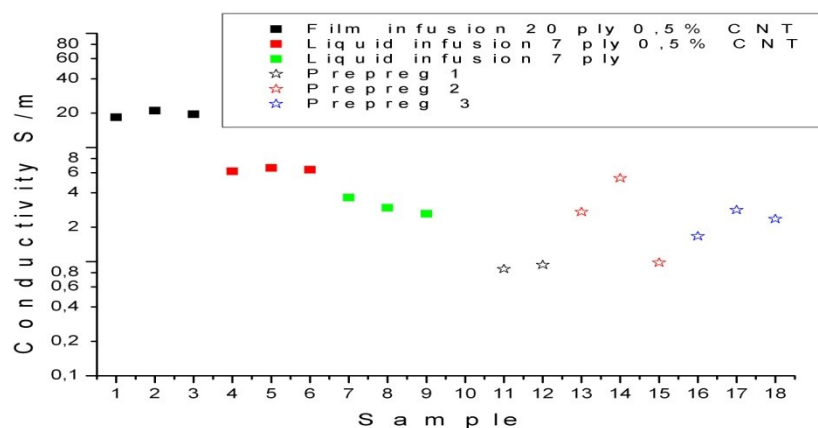
Da tali valori si vede il che la conducibilità trasversa nei due pannellini realizzati mediante la tecnica della liquid-ottenuta aumenta di un fattore 2 grazie alla resina nanocaricata; passando da circa 3S/m a 6S/m.

La tecnica del film infusion ha dato valori di conducibilità ancora maggiori che arrivano fino ai 20S/m ovvero fino a 7 volte maggiore.

Un ulteriore confronto qualitativo e quantitativo è stato eseguito rispetto ai valori di conducibilità elettrica trasversa eseguite dei campioni ricavati da tre tipi differenti di compositi ottenuti da prepreg disponibili in laboratorio:



**Figura 155** Campioni di composito preimpregnato per la misura della conducibilità elettrica trasversa



**Figura 156** Confronto della conducibilità elettrica trasversa tra diverse tipologie di composito

Dal confronto si evince come i dati di conducibilità trasversa siano confrontabili con valori ottenuti da compositi commerciali.

Va evidenziato il valore di conducibilità ottenuto per il pannellino infuso mediante film. Tale risultato è a riprova della bontà della tecnica [137].

In termini di studio di fattibilità del processo, si è dimostrato capace di superare i vincoli che gli usuali processi di manifattura di compositi pongono e che non si rendono applicabili nel caso di matrici innovative quali sono le matrici nanocaricate.

Va infine sottolineato che lo studio e la comprensione critica dei limiti e delle difficoltà che si presentano nell'utilizzo di resine epossidiche nanocaricate quali matrici di compositi fibrorinforzati, hanno permesso la realizzazione di campioni e prototipi poco diffusi dei quali la stessa letteratura scientifica è scarsa, pertanto si aprono notevoli spazi di studio, caratterizzazione e infine promozione dei sopradetti materiali.

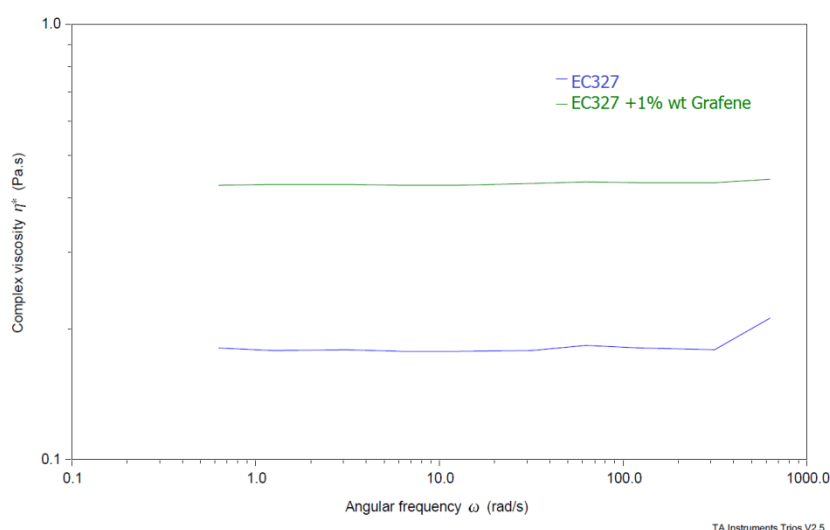
## 6.7 Realizzazione del Pannello Dimostratore

### 6.7.1 I Materiali

Per la realizzazione del pannello avente la funzionalità di strain-sensing intrinseca, la scelta dei materiali si è basata sulle caratterizzazioni degli stessi e sulle esperienze realizzative sperimentate nel corso del tempo.

In tale ottica rientra l'idea di ridurre la percentuale di nanotubi da disperdere nella resina, e di rimpiazzarli con una quantità di grafene in forma di nanoplates forniti dalla Directa-Plus.

Dall'esame reologico della resina caricata con del grafene si è avuto:



**Figura 157 Viscosità della Resina EC327 pura e caricata con 1% di grafene**

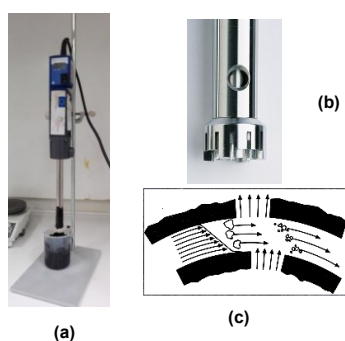
Ovvero la resina caricata con le nanoplates di grafene mantiene un comportamento newtoniano, quindi il grafene aiuta la conducibilità elettrica del sistema ma non ha gli stessi effetti dei nanotubi sulla viscosità. Pertanto riducendo la carica di nanotubi e rimpiazzandola con il grafene ne permette di ridurre la viscosità della resina nanocaricata che è il principale problema nella realizzazione di compositi con matrici nanocaricate.

Sulla base di tali considerazioni si è proceduto a caricare il sistema epossidico tri-componente che è stato selezionato durante le prime fasi del progetto con lo 0,3% di nanotubi di carbonio e l'1% di grafene.

- Sistema Epossidico: Elantas EC327 WH102 K45 (100:115:3)
- Nanotubi di carbonio: Nanocyl 3100
- Grafene: Directa Plus G+

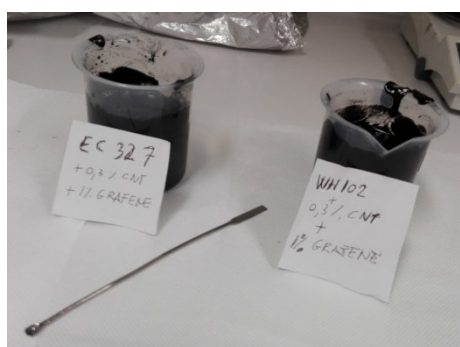
I due principali elementi costituenti il sistema epossidico sono stati caricati con il mix di nanotubi e grafene in maniera separata.

A causa dell'indisponibilità momentanea del sonicatore, le dispersioni delle nanocariche sono state relizzate utilizzando un sistema meccanico denominato Ultraturrax basato su un sistema rotativo ad altissima velocita (fino a 45000 rpm) di un rotore e di uno statore:



**Figura 158 Omogeneizzatore Ultraturrax**

Una volta caricati i due componenti del sistema epossidico:

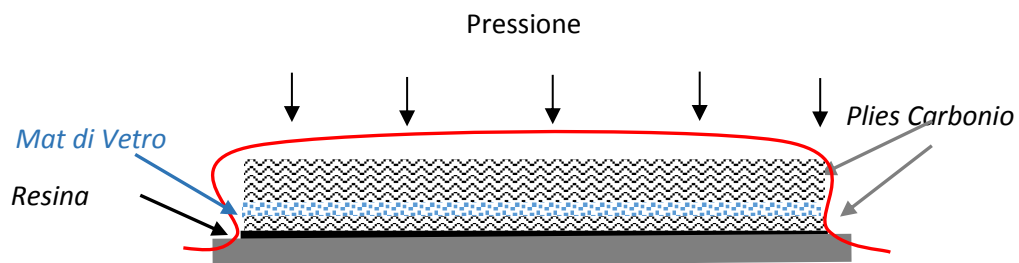


**Figura 159 Batch di resina EC327 ed indurente caricati con 0,3% di CNT e 1% di grafene**

sono stati miscelati insieme ed è stato aggiunto anche il catalizzatore.

Una volta ottenuta la resina caricata si è passati alla fase di realizzazione del pannello mediante la tecnica messa a punto specificamente per la realizzazione di pannelli con resine nanocaricate e descritta in precedenza.

Inoltre al fine di provvedere ad un disaccoppiamento elettrico tra le varie plies in carbonio in modo da esaltare le proprietà di piezoresistività della resina nanocaricata è stato ritenuto utile inserire nel mezzo del laminato uno strato mat di vetro secondo lo schema sotto riportato:



**Figura 160 Schema di realizzazione del pannello multiscala con proprietà di monitoraggio strutturale**

Il processo di realizzazione inizia con il taglio delle plies di carbonio:



**Figura 161 Taglio delle plies di carbonio**

Successivamente su una piastra metallica viene posizionata una prima plies su cui viene steso un film di resina nanocaricata:





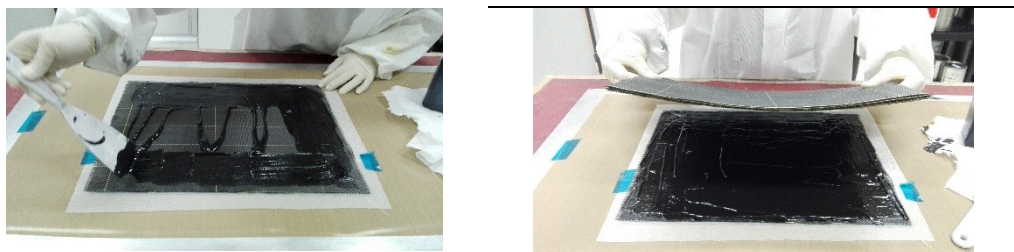
**Figura 162 Stesura del film di resina nanocaricata**

Ulteriormente sono state stese una seconda plie in carbonio, ed il mat di vetro:



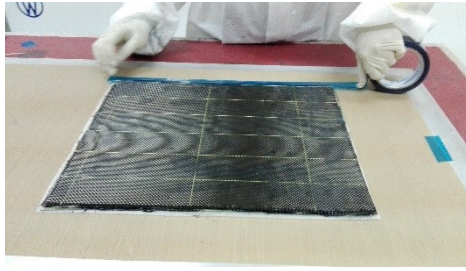
**Figura 163 Inserzione del mat in fibra di vetro**

Infine sopra un ulteriore plie di carbonio è stato steso un altro film spesso di resina ed aggiunte ulteriori 12 plies di carbonio:



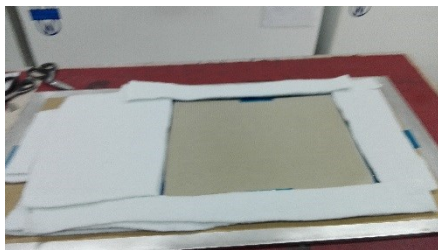
**Figura 164 Distribuzione della resina nanocarita all'interno del pannello**

Il laminato così ottenuto è stato sigillato sui lati con del flash tape affinché la resina nanocaricata possa fluire nella sola direzione dello spessore:



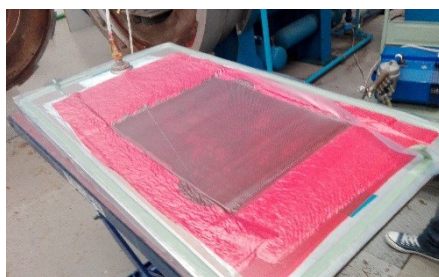
**Figura 165 Sigillazione dei bordi per obbligare alla resina nanocaricata di fluire solo attraverso lo spessore**

Sono stati messi il release film sopra il laminato per evitare che vi si attacchi il sacco a vuoto ed abbondante breather intorno per raccogliere eventuali eccessi di resina ed infine è stato realizzato il sacco a vuoto:



**Figura 166 Realizzazione del sacco a vuoto**

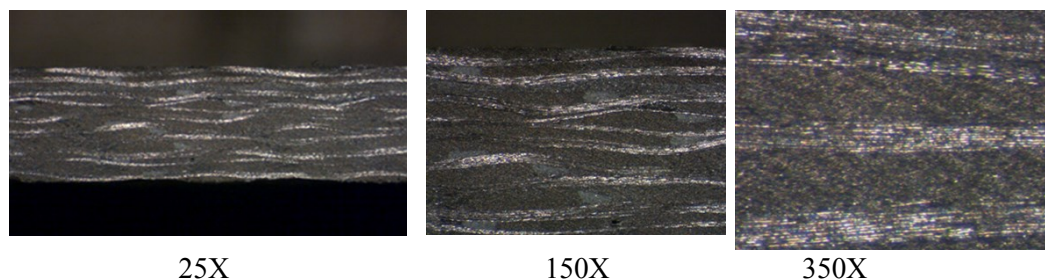
E' stato fatto il vuoto dopodiché il pezzo è stato messo a curare in autoclave con una extra pressione di 3 bar:



**Figura 167 Sacco avuoto e cura in autoclave**

A verifica della qualità del processo di manifattura del pannello composito multiscala, è stato rifilato un lato del pannello stesso mediante una troncatrice e sul

pezzo asportato sono state eseguite delle ispezioni con uno stero-microscopio ottico.



**Figura 168 Ispezione al microscopio ottico a diversi ingrandimenti**

Dalla analisi al microscopio si vede che il pannello non presenta macroscopici difetti e risulta uniformemente infiltrato, pertanto si può asserire che la tecnica di manifattura messa a punto per la realizzazione di pannelli fibrorinforzati con matrici nanocaricate ha confermato la sua efficacia.

### **6.8 Verifica delle capacità di monitoraggio strutturale**

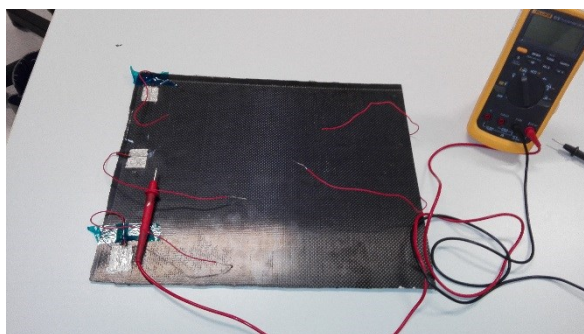
Per poter studiare e verificare che il pannello realizzato avesse capacità di monitoraggio strutturale, sono stati realizzati dei contatti elettrici su due lati e facce opposte del pannello utilizzando una pasta conduttiva:



**Figura 169 Realizzazione dei contatti elettrici**

ne è stata misurata la resistenza tra i vari punti:





**Figura 170 Misura delle resistenze elettriche tra i vari contatti**

rilevando tra i diversi punti valori di resistenze elettriche pari a:

R (ohm)	1	2	3
A	4,41	4,33	4,11
B	4,37	4,25	4,46
C	3,89	4,33	4,30

**Tabella 11 Valori della resistenza elettrica tra i vari punti**

### 6.8.1 Setup Sperimentale

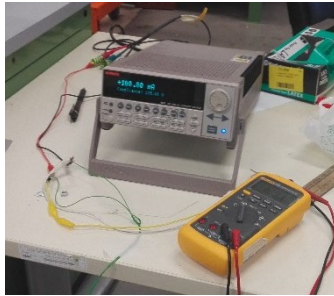
Di seguito verrà illustrata la realizzazione del set-up di misura atto a imprimere stati tensionali sia statici che dinamici sul pannello, e contemporanea registrazione delle sue proprietà resistive.

Per poter eseguire misure atte a verificare la proprietà di piezoresistività del pannello in carbonio con la matrice nanocaricata è necessario far fluire attraverso il pannello una corrente costante, applicare al pannello una deformazione e contemporaneamente avere un sistema di registrazione della deformazione applicata e delle eventuale variazione di tensione indotta.

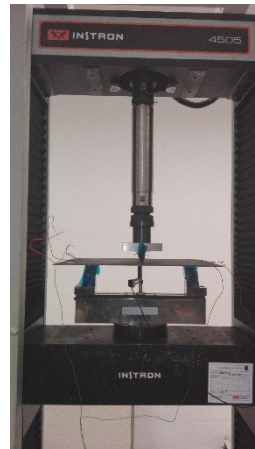
Il nostro setup è stato realizzato con:

- Alimentatore di corrente picoamperometro Keithley 4221
- Macchina per prove meccaniche mod. INSTRON 4505

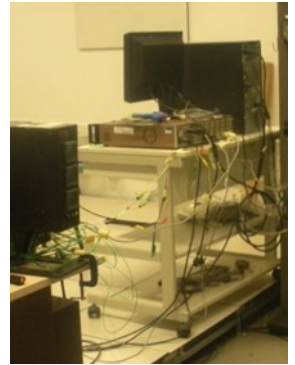
- Sistema di acquisizione Vishay mod 5100 con High Level Card 5130



**Figura 171 Picoamperometro Keithley 4221**



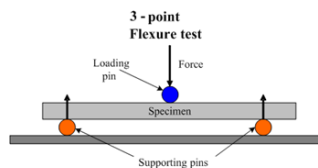
**Figura 172 INSTRON 4505**



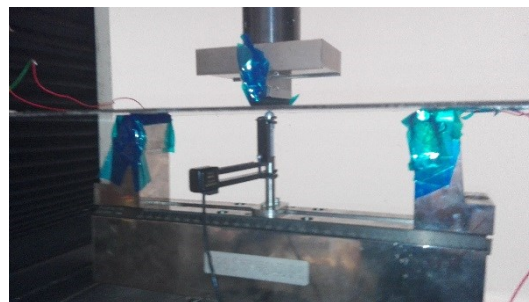
**Figura 173 Vishay mod 5100 con High Level Card 5130**

## 6.8.2 Test Elettromeccanici

La verifica delle proprietà di piezoresistività del pannello è stata fatta eseguendo delle prove di threepoint bending sul pannello poggiate su un holder con due roller distanti 26cm e che sono stati isolati elettricamente coprendoli con del flash tape:



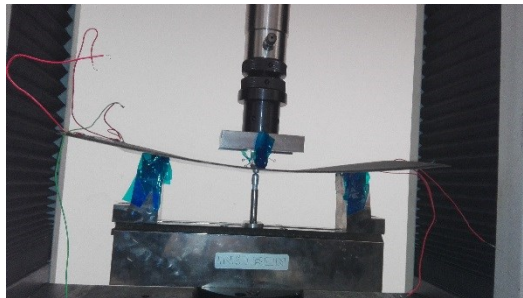
**Figura 174 Schema del test di prova**



**Figura 175 Prova di bending sul pannello**

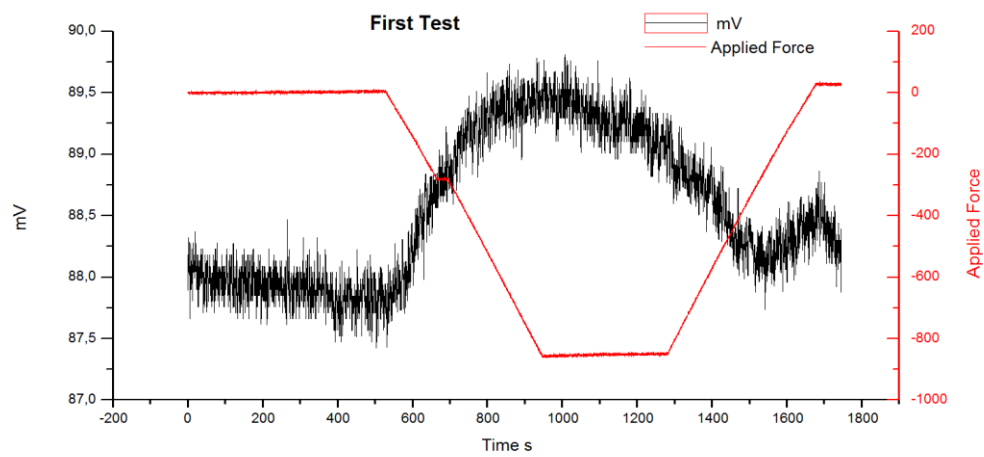
Sono state eseguite due prove nelle quali è stato applicato un carico via via crescendo fino ad arrivare intorno i 1000 Newton, dopodiché il carico è stato mantenuto per circa 400 secondi nella prima prova e per 120 nella seconda prova, infine il carico è stato fatto tornare a zero.

Il pannello nella fase di massimo carico si presentava così:



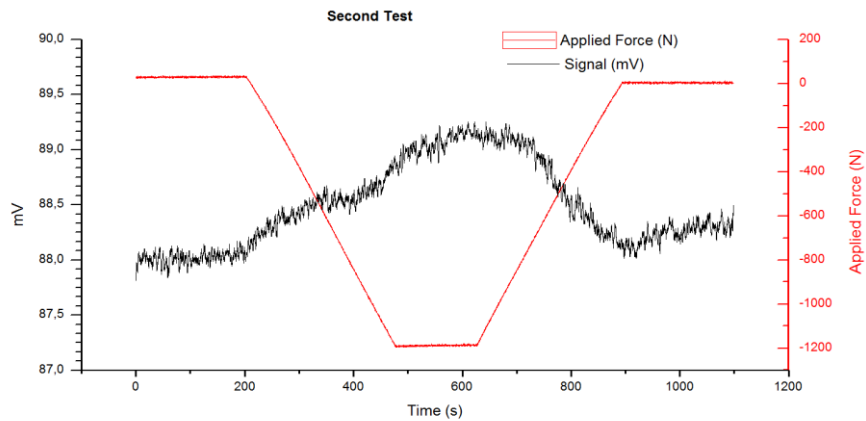
**Figura 176** Pannello sottoposto al massimo carico

Durante la prima prova è stato registrato il seguente segnale:



**Figura 177** Segnale registrato al primo test

Per la seconda prova si è invece registrato:



**Figura 178 Segnale registrato al secondo test**

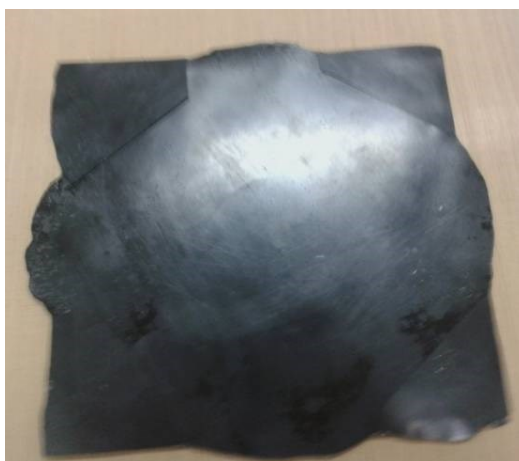
Analizzando i dati ottenuti si vede che l'effetto di piezoresistività è presente in entrambi le prove ma risulta di debole entità ed inoltre nella seconda prova esso risulta ulteriormente attenuato.

E' ipotizzabile che essendo l'effetto piezoresistivo concentrato nella resina nanocarica, la presenza delle fibre di carbonio ne smorza tale comportamento che permane tuttavia visibile grazie alla quantità di resina nanocaricata che impregna il layer in mat di vetro.

## **6.9 Realizzazione Pannello in Fibra di Carbonio con il film termoplastico**

Il primo prototipo realizzato è stato un pannello in fibra di carbonio realizzato da 24 plies con prepreg M18 delle dimensioni di 20 x 20 cm.

Nel mezzo del laminato è stato inserito il layer di Grilon™ caricato al 5% con nanotubi di carbonio:



**Figura 179 Layer di Grilon™ inserito nel laminato in carbonio**

Su ciascuno dei due lati opposti sono stati realizzati 4 contatti elettrici:

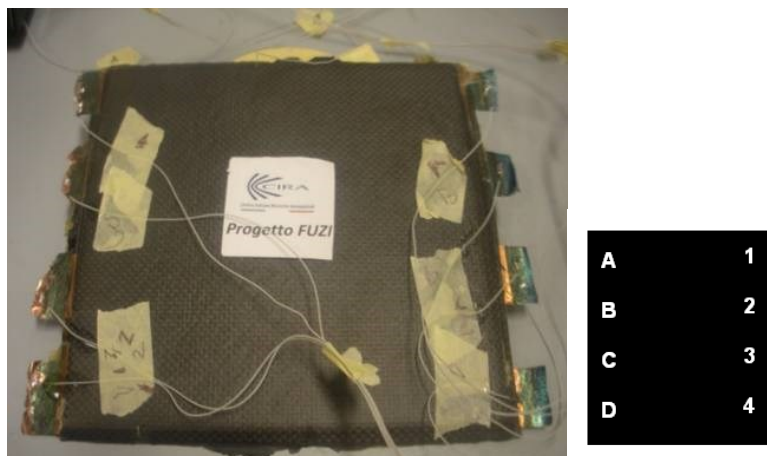


**Figura 180 Laminazione del pannello in carbonio con i contatti elettrici necessari a rilevare il sensing**



Il pannello infine è stato curato in autoclave con il sacco a vuoto e secondo il ciclo di temperature e pressione raccomandato dal datasheet del prepreg (vedi figura).

Il pannello finale si presenta compatto ed omogeneo:



**Figura 181** Pannello in carbonio sensorizzato e schema del posizionamento dei contatti

Le resistenze rilevate tra i diversi contatti sono riportate in tabella

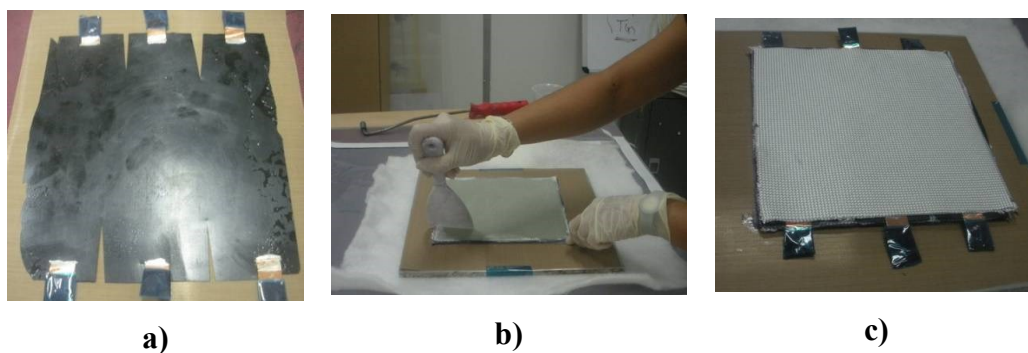
Resistenze elettriche tra i vari punti (mohm)			
R1A=974,4	R1B=1066,8	R1C=1134,8	R1D=1204,6
R2A=1121,8	R2B=998,6	R2C=1023,5	R2D=1098,7
R3A=1112,4	R3B=1054,8	R3C=1006,3	R3D=1087,5
R4A=1211,5	R4B=1153,8	R4C=989,6	R4D=1001,5

**Tabella 12** Sintesi dei valori misurati di resistenza elettrica tra i vari punti

Si può notare che i valori di resistenza tra i vari contatti sono molto bassi. Ciò è dovuto all'effetto delle fibre di carbonio che risultano essere molto più conduttive del layer termoplastico nanocaricato.

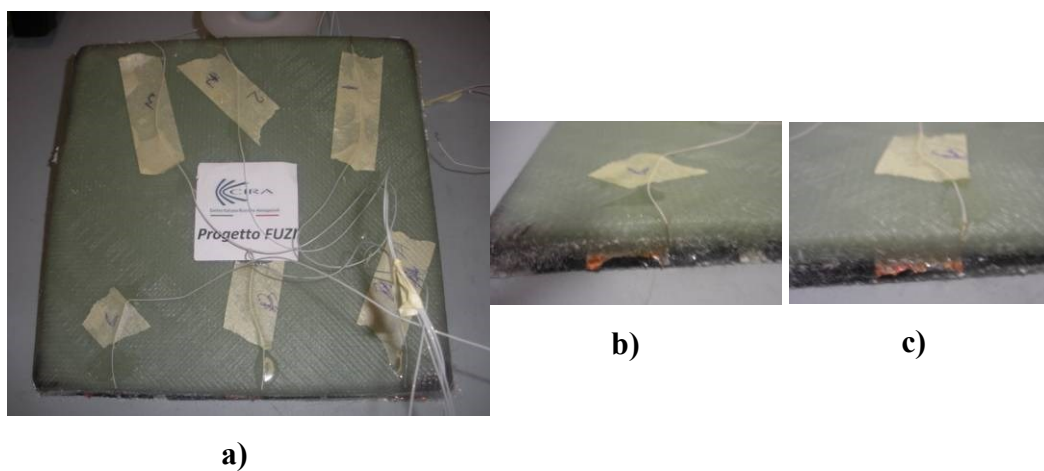
## 6.10 Realizzazione Pannello in Fibra di Vetro con il film termoplastico

È stato realizzato per con una laminazione manuale un secondo pannello in fibra di vetro integrando al suo interno un layer di termoplastico in Grilon™ sagomato in modo da formare una griglia.



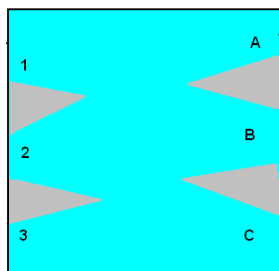
**Figure 182 Fasi di laminazione del pannello in fibra di vetro sensorizzato**

La figura mostra il pannello finito, dopo il processo di cura in autoclave.



**Figura 183: Pannello dimostratore in fibra di vetro sensorizzato (a) e contatti (b),(c)**

Il pannello è stato caratterizzato misurando le resistenze elettriche presenti tra i diversi contatti:



Resistenze elettriche tra i vari punti ( $\Omega$ ohm)		
R1A=934,7	R1B=879,4	R1C=1292,4
R2A=779,6	R2B=677,8	R2C=1045,1
R3A=1051,1	R3B=919,8	R3C=1234,2
R12=770,6	R13=1086,7	R23=762,1
RAB=641,5	RAC=1172,4	RBC=953,8

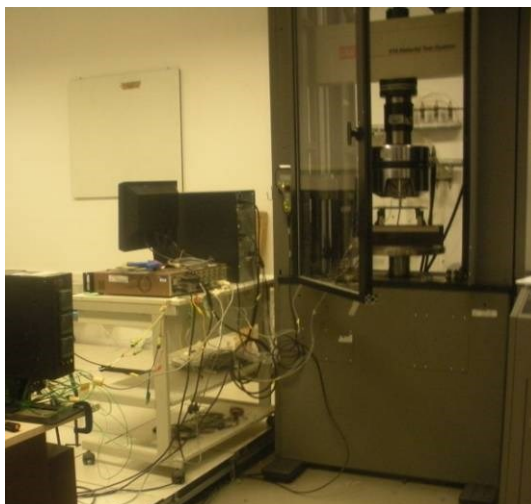
**Tabella 13 Valori delle resistenze elettriche tra i vari punti**

In tal caso le resistenze elettriche tra i vari contatti risultano notevolmente maggiori rispetto al pannello in carbonio.

I pannelli realizzati sono stati testati, per la verifica delle funzionalità di sensing.

## 6.11 Verifica Proprietà di Sensing Pannello in Carbonio

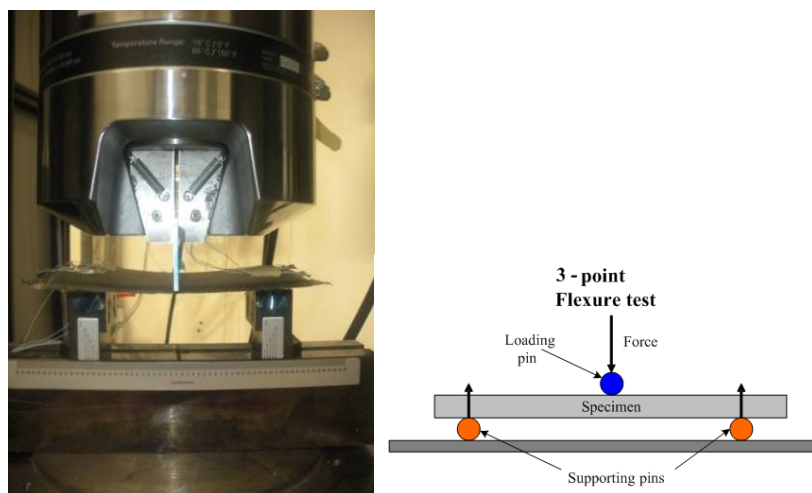
Per verificare le proprietà di strain-sensing dei pannelli con il layer termoplastico nanocaricato, sono state effettuate prove di bending dei pannelli con una macchina di testing meccanico modello MTS 810 con cella di carico da 250 KN:



**Figura 184: Set-up sperimentale per le prove di bending per la verifica delle proprietà di strain-sensing**

Il primo pannello testato è stato quello in carbonio.

Posto sopra due supporti distanti 17 cm dal centro, è stata esercitata la forza per il bending secondo diversi valori

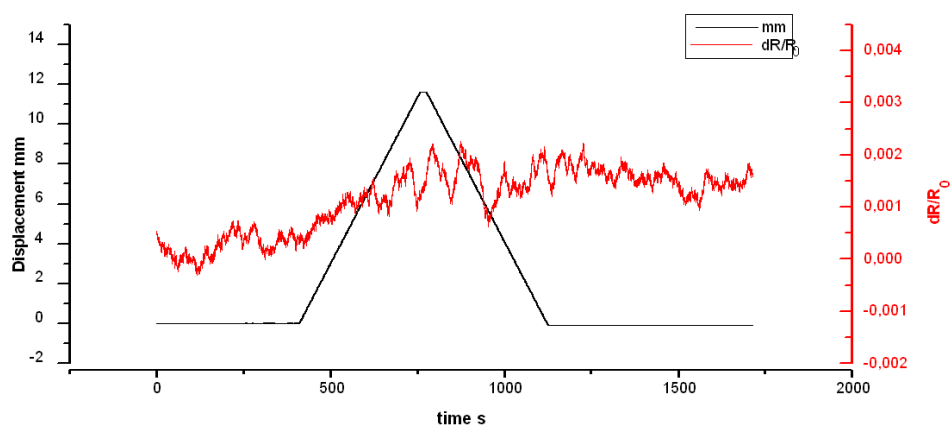


**Figura 185: Configurazione prova di bending**

Il pannello è stato alimentato nei punti D-4 con una corrente di 100mA.

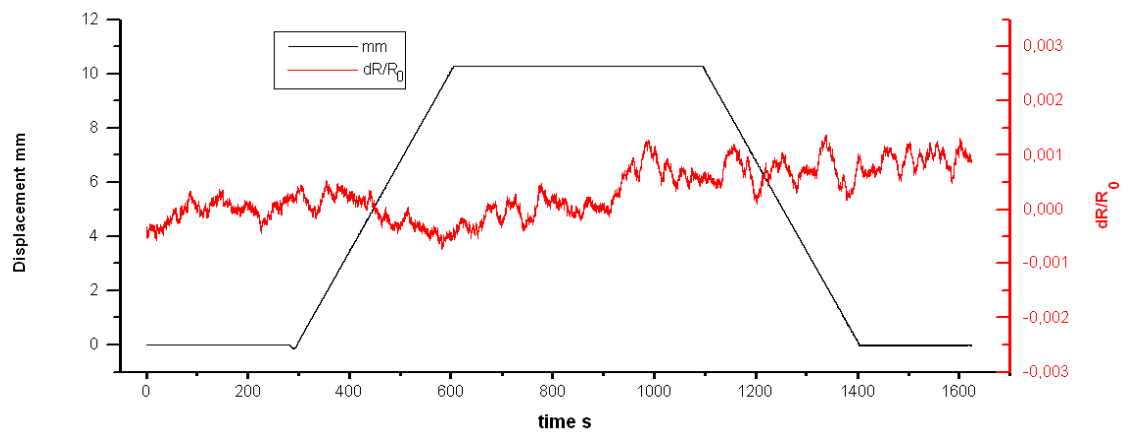
Si è potuto registrare la tensione del solo canale D-4 per una limitata disponibilità delle attrezzature. A causa della bassa resistenza, infatti, il segnale in tensione risulta dell'ordine del mV e richiede, per poter evitare il rumore di fondo, un fattore di amplificazione 10, che può essere ottenuto solo attraverso un nanovoltmetro specifico, e non attraverso il sistema di acquisizione multicanale.

Il segnale rilevato nel primo test è riportato in figura.



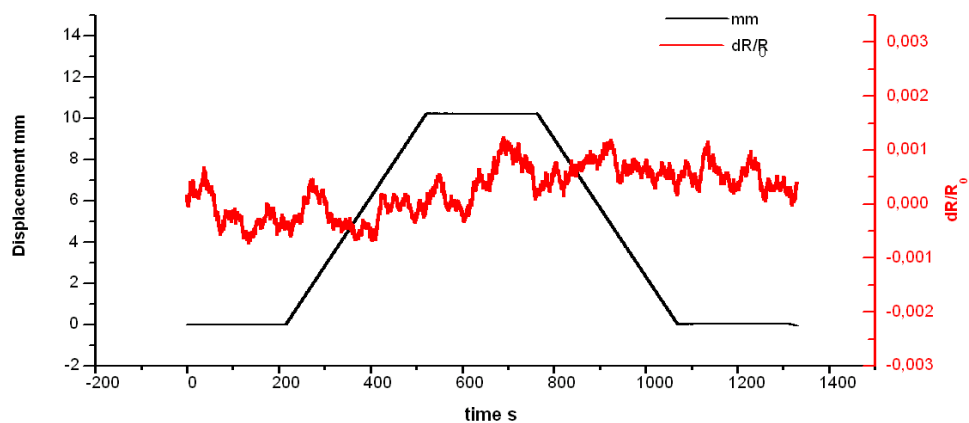
**Figura 186 Risposta della variazione della resistenza elettrica in funzione dello spostamento centrale del pannello in carbonio tra i punti D-4 (1° run)**

Quello relativo al secondo test è riportato in figura:



**Figura 187: Risposta della variazione della resistenza elettrica in funzione dello spostamento centrale per il pannello in carbonio tra i punti D-4 (2°run)**

Successivamente sono stati cambiati i punti ove è stata fatta passare la corrente ovvero tra i punti 1-D è stata fatta passare una corrente sempre di 100mA, e sono stati registrati lo spostamento e la tensione:



**Figura 188: Risposta della variazione della resistenza elettrica funzione dello spostamento centrale per il pannello in carbonio tra i punti 1-D**

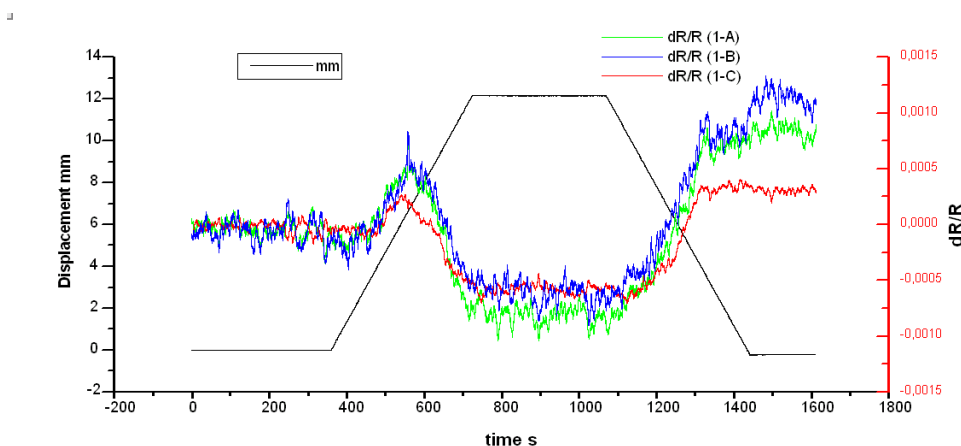
Anche in questo caso il segnale acquisito non ha rilevato alcuna deformazione.

Da tali grafici si vede che il sistema non è in grado di rilevare gli strain. Come nel caso della misura statica di resistività, anche qui si può ritenere che le fibre di carbonio cortocircuitano il layer termoplastico e ne rendono inefficace il funzionamento.

## 6.12 Verifica Proprietà di Sensing Pannello in Vetro

Per le prove di bending sul pannello in vetro, è stata iniettata una corrente da 0,5mA tra i punti 1-C.

Contemporaneamente allo spostamento sono state registrate le tensioni in 1-C; 1-A ed 1-B ottenendo i risultati in figura.

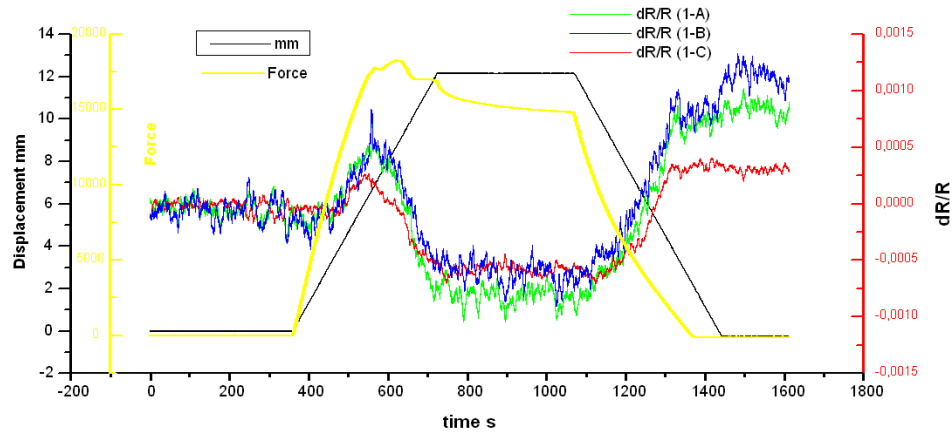


**Figura 189: risposta della variazione della resistenza elettrica in funzione dello strain per i pannelli in vetro**

**nel pannello in vetro, il sistema riesce a monitorare lo strain.**

Si nota infatti che inizialmente il materiale ha una variazione positiva della resistenza, ovvero sente uno strain positivo fino a metà della curva di carico, dopo di che decresce e si assesta ad un valore negativo per l'intera durata dello strain. I tre segnali hanno lo stesso andamento, come prevedibile, per la simmetria delle condizioni di carico.

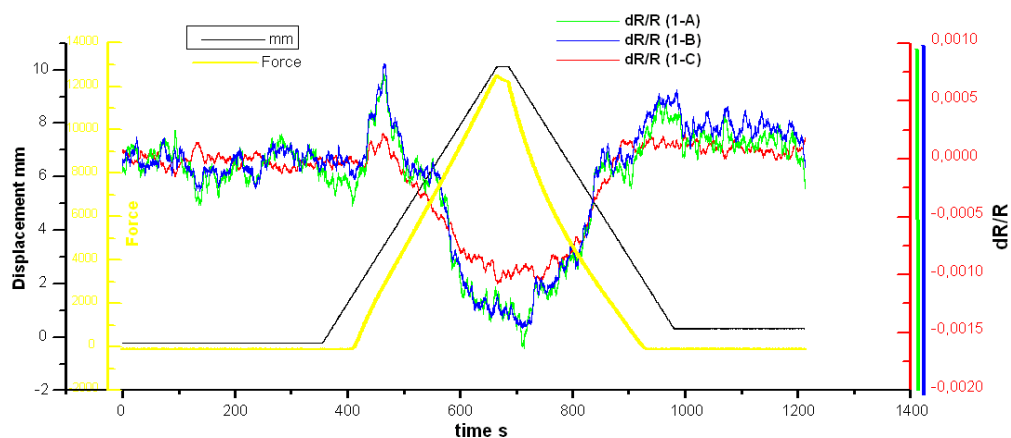
Per poter interpretare in modo più chiaro l'andamento della risposta del materiale piezoresistivo è utile confrontare tale andamento con l'andamento della forza applicata, misurata con una cella di carico (in giallo nel grafico seguente):



**Figura 190: Risposta della variazione della resistenza elettrica e della forza in funzione dello strain per i pannelli in vetro; primo run**

Si vede infatti che dopo aver raggiunto circa la metà dello spostamento, la forza reale applicata inizia a decrescere, per un probabile fenomeno di rilassamento del materiale che la risposta del materiale piezoresistivo segue in maniera diretta.

Riproponendo un secondo test più veloce si è ottenuto il grafico seguente:



**Figura 191: Risposta della variazione della resistenza elettrica e della forza in funzione dello strain per i pannelli in vetro; secondo test**

In tal caso l'evidenza della variazione positiva di resistenza iniziale è meno accentuata, mentre permane una risposta in sincronia con la deformazione indotta.

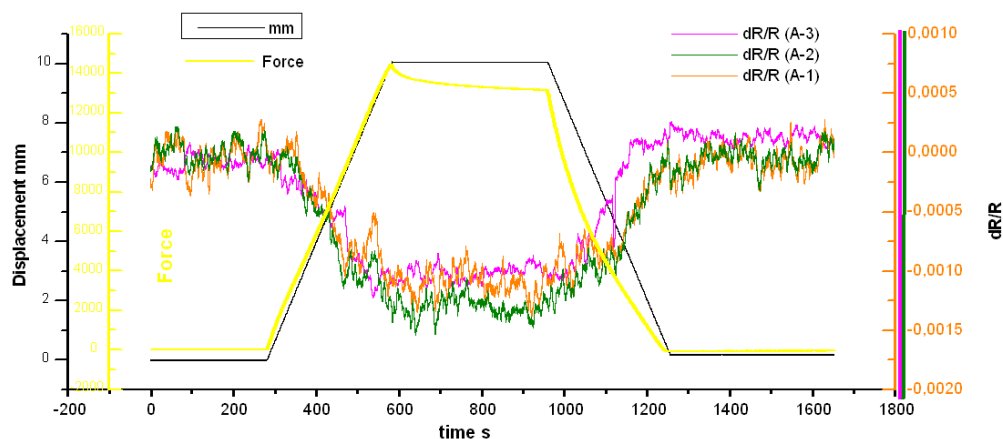
L'iniziale variazione positiva della resistenza elettrica indica la sensibilità ad uno processo di strizione (neck) lungo lo spessore del film che ne riduce la sua resistenza che viene dapprima compensato e poi superato dallo strain di tipo elongazionale. Infatti la variazione positiva della resistenza che si registra all'inizio va mano mano diminuendo nei successivi test fino a scomparire nel terzo test (figura 193), indice che il pannello ha avuto un completo assestamento nella direzione trasversale:



**Figura 192: Dettaglio della prova di bending dove si osserva una leggera deformazione permanente**

Infine un ultimo test è stato eseguito cambiando i punti di alimentazione con i punti A-3 con una corrente di 0,5mA ed acquisendo i segnali dei punti A-1, A-2, ed A-3 ottenendo:





**Figura 193: Risposta della variazione della resistenza elettrica e della forza in funzione dello strain per i pannelli in vetro; alimentando in A-3 ed acquisendo in A-1, A-2 e A-3.**

In quest'ultimo test sia la variazione della resistenza elettrica che la forza applicata seguono esattamente la deformazione subita dal pannello, ciò significa che il pannello non manifesta più fenomeni di assestamento dimensionali (strizione) e il segnale rileva solo la deformazione. Pertanto il film di Grilon™ inserito nel pannello si comporta perfettamente come sistema di monitoraggio dello strain subito dal pannello.[138].

### 6.13 Obiettivi raggiunti

E' stata messa a punto una tecnica inusuale di infusione di preforme secche adatta a matrici ad elevatissima viscosità che minimizza il percorso di infusione e quindi riduce al minimo il problema di filtraggio che si ha con le resine nanocaricate.

E' stata trovata una soluzione per poter sfruttare la risposta piezoresistiva di un composito in fibra di carbonio con una matrice caricata con nanotubi di carbonio come sistema integrato di monitoraggio strutturale.

Infine si è visto che il layer di Grilon™ caricato con nanotubi di carbonio inserito in un composito in fibra di vetro è un valido sistema in grado di rilevare le deformazioni che il composito stesso subisce.

## Capitolo 7

### Compositi Autoriparanti

Nel contesto delle attività previste nel progetto europeo “**IASS**” “*Improving the Aircraft Safety by Self healingstructure and protecting nanofillers*”, sono state affrontate le problematiche relative alla possibilità di integrare microcapsule contenenti un agente riparante, all'interno di un composito fibrorinforzato, al fine di implementare la funzionalità di self healing.

Nei materiali compositi la durata e l'affidabilità sono parametri critici che dipendono fortemente dalla matrice del composito stesso. L'uso dei materiali compositi in strutture primarie compositi ha richiesto matrici sempre più performanti, con un'alta resistenza meccanica. Sono dunque necessari sistemi polimerici ad alta densità di legami che di riflesso presentano il problema di risultare molto fragili. Pertanto è di notevole interesse sviluppare sistemi intrinseci di protezione e riparazione per eventuali micro cricche che si possono formare all'interno del materiale. Tali sistemi devono essere ingegnerizzati in modo da assicurare una elevata capacità rigenerativa da assicurare il performance meccanica del manufatto, quando attivati, inoltre devono giustificare l'incremento di complessità che la loro integrazione aggiunge nel processo di manifattura del materiale stesso.

Si può intuire che lo sviluppo di tali materiali avrà un elevato impatto nella diffusione dell'uso dei materiali compositi in strutture ed applicazioni ritenute critiche per via della elevata complessità dell'eventuale riparazione di un materiale composito comporta.

Come visto nel *paragrafo 2.2.6* sono stati proposti diversi sistemi per garantire l'autoriparazione della matrice polimerica di un composito [173].

Il metodo selezionato e sviluppato nel progetto “**IASS**” fa uso di microcapsule contenenti l'agente reticolante che in caso di formazione e propagazione di una cricca nella matrice, si ha la rottura della microcapsula ed il rilascio dell'agente reticolante che reagisce con il catalizzatore già disperso nella matrice stessa, attraverso una reazione di polimerizzazione che viene chiamata *Ring*

*Opening Metathesis Polymerization (ROMP).*

## 7.1 I Materiali

I materiali sono stati selezionati affinché si trovasse un sistema autoriparante efficace.

Tre differenti formulazioni sono state studiate.

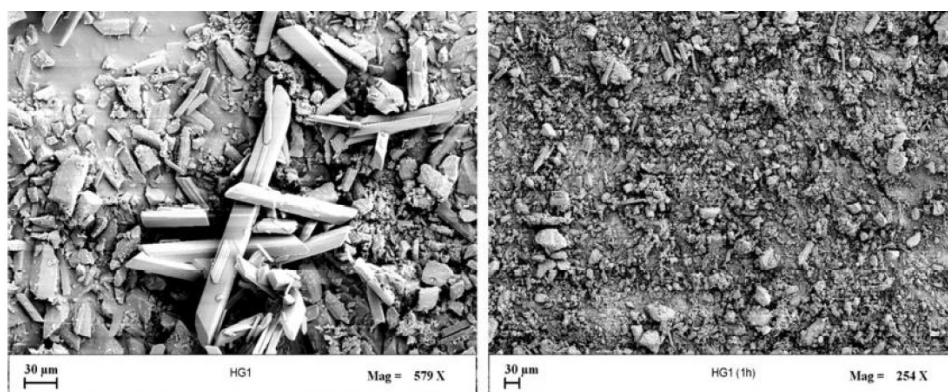
Le tre formulazioni hanno in comune la base epossido Epon 828 (E), e l'agente di cura, un iniziatore anionico, fenolico, 2,4,6tris[(dimethylamino) methyl], commercializzato con il nome di Ancamine K54 (A).

Le tre formulazioni differiscono per il flessilizzante reattivo: il primo commerciale dal nome HELOXY (H), mentre il secondo è puro BDE, 14 butandioldiglycidylether (B).

Peertanto le tre formulazione sono combinazioni dei vari elementi sopra elencanti secondo le seguenti proporzioni:

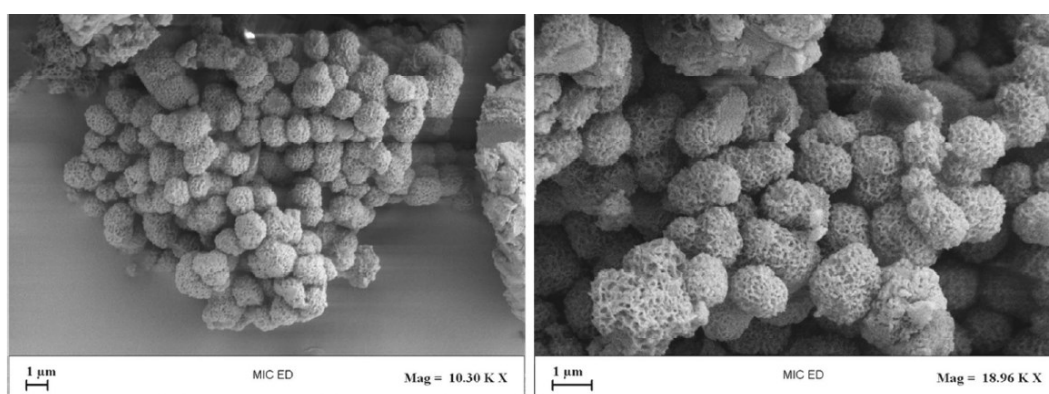
- EHA: E' formata con il 63% di Epon 828 (E) ed il 37% HELOXY (H) ed il 10% rispetto ad (E+H) di Ancamine K54 (A).
- EBA1: E' formata da con il 90% di Epon 828 (E) ed il 10% di BDE (B) ed il 10% rispetto ad (E+B) di Ancamine K54 (A).
- EBA2: E' formata da con il 80% di Epon 828 (E) ed il 20% di BDE (B) ed il 10% rispetto ad (E+B) di Ancamine K54 (A).

Nelle varie matrici è stato disperso un catalizzatore finemente sminuzzato con una percentuale del 5% di tipo Hoveyda-Grubbs di prima generazione HG1 [138].



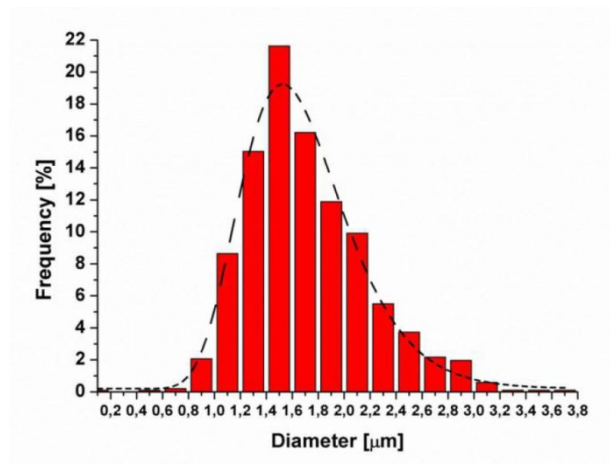
**Figura 194 Catalizzatore come ricevuto e dopo la polverizzazione [139]**

Le microcapsule contengono l'agente reticolante: 5ethylidene2norbornene (ENB), racchiuso in un doppio guscio, quello esterno formato da poly(ureaformaldehyde), e quello interno da of ethylene maleic anhydride (EMA), un copolimero. Le microcapsule sono state realizzate partendo una polimerizzazione in situ di una emulsione di olio in acqua che può essere ottenuta incapsulando liquidi immiscibili in acqua attraverso la reazione dell'urea con la formaldeide a PH acido.



**Figura 195 Immagini al SEM delle microcapsule [139]**

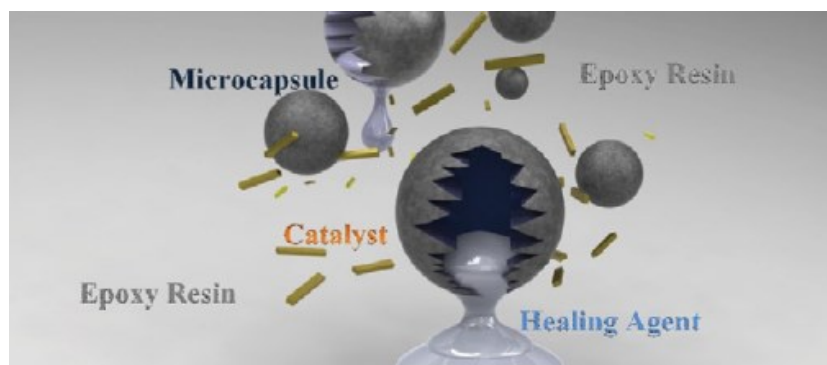
Il seguente diagramma mostra la distribuzione dei diametri delle microcapsule:



**Figura 196** Diagramma dei diametri delle microcapsule [139]

Il raggio medio delle microcapsule è di 1,5μm.

Il meccanismo di funzionamento del sistema di riparazione è rappresentato dalla figura seguente, dove viene raffigurata la rottura di una microcapsula per effetto della propagazione di una cricca nella matrice, con il conseguente rilascio dell'agente riparante in essa contenuto, che reagisce al contatto del catalizzatore presente nella stessa matrice.



**Figura 197** Sistema di funzionamento del self healing

## 7.2 Verifica dell'efficienza del sistema di riparazione

La capacità e l'efficienza del meccanismo di riparazione, nonché l'individuazione della percentuale ottimale di microcapsule sono state determinate sperimentalmente attraverso una campagna di test su provini delle diverse resine con diverse percentuali di microcapsule disperse.

Per la procedura di test si è fatto riferimento al protocollo definito da White ed alt. [75].

Secondo tale protocollo l'efficienza della riparazione di una cricca  $\eta$ , viene definita come la capacità del provino riparato a recuperare la sua *fracture toughness*:

$$\eta = \frac{K_{IChealed}}{K_{ICVirgin}} \quad (7.1)$$

dove  $K_{ICVirgin}$  è la *fracture toughness* del provino vergine, mentre  $K_{ICHealed}$  è la *fracture toughness* del provino riparato.

La *fracture toughness* e l'efficienza della riparazione delle diverse formulazioni sono state misurate attraverso test di frattura usando provini specifici denominati tapered doublecantilever beam (TDCB).

La specifica geometria di tali provini permette di controllare l'avanzamento della cricca nella parte centrale di un provino fragile e di definire una misura per la *fracture toughness* indipendente dalla lunghezza della cricca:

$$K_{IC} = 2P_C \frac{\sqrt{m}}{\beta} \quad (7.2)$$

dove  $P_C$  è il carico critico di rottura, mentre  $m$  e  $\beta$  sono termini relativi alla geometria del provino TDCB:

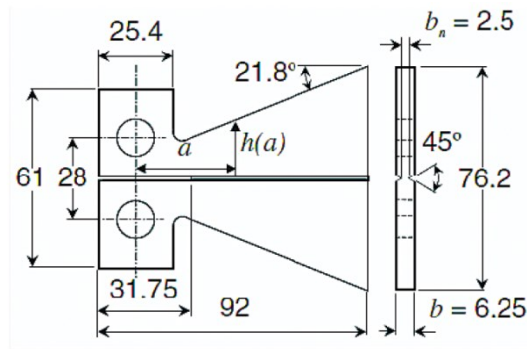


Figura 198 Geometria e dimensioni per un provino TDCB

Il valore di  $\beta$  dipendono dalla larghezza della cricca  $b$  e  $b_n$ . Il valore di  $m$  viene definito dalla relazione:

$$m = \frac{3a^2}{h(a)^3} + \frac{1}{h(a)} \quad (7.3)$$

o in maniera empirica:

$$m = \frac{Eb}{8} \frac{dC}{da} \quad (7.4)$$

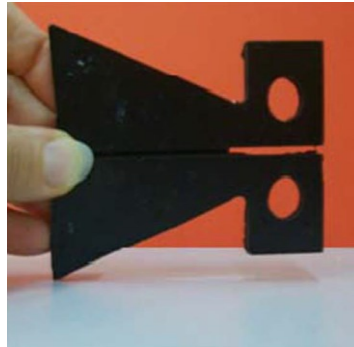
dove  $E$  è il modulo di Young  $C$  la compliance,  $a$  la lunghezza della cricca ed infine  $h(a)$  è l'altezza del profilo del provino alla fine della cricca.

Si può notare che nel caso di geometrie dei provini secondo le specifiche TDCB, l'efficienza della riparazione di una cricca  $\eta$ , si riduce al rapporto dei carichi critici di rottura per il provino vergine e quello riparato:

$$\eta = \frac{P_{C\,healed}}{P_{C\,Virgin}} \quad (7.5)$$

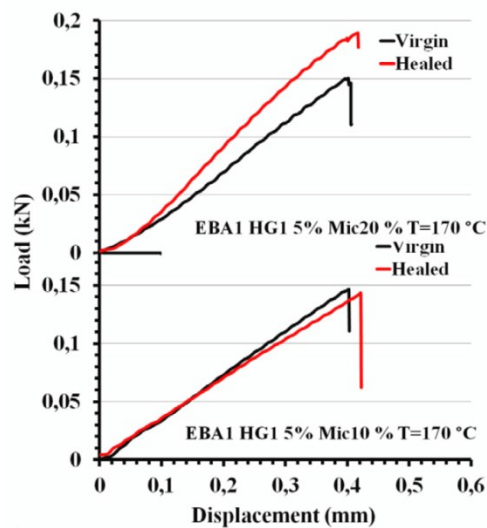
I test di frattura sono stati condotti con un dinamometro INSTRON 4301 con una velocità di spostamento di 0,5mm/min.





**Figura 199 Provino TDCB della formulazione EBA1**

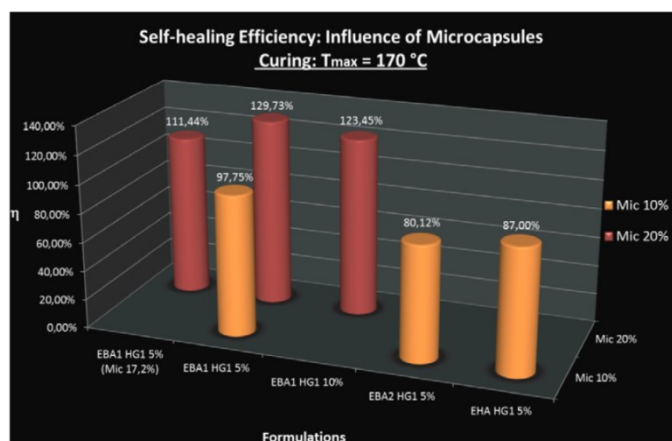
Vengono confrontati le curve di carico a rottura per la formulazione EBA1 con il 10% ed il 20% di microsfele, curata a 125°C per 1h + 170°C per 2h.



**Figura 200 Confronto delle curve di carico per la formulazione EBA1 con il 10% e 20% di microsfele**

si nota che nel caso della formulazione EBA1 con il 10% di microsfele disperse si ha una efficienza della riparazione pari al, 97,75%, mentre raddoppiando la quantità di microcapsule l'efficienza arriva al 123%.

Vari test sono stati condotti sulle altre formulazioni variando anche la percentuale di microsfele e sono riassunti dal seguente grafico:



**Figura 201** Efficienza della capacità di riparazione  
al variare della quantità di microcapsule disperse nelle diverse formulazioni

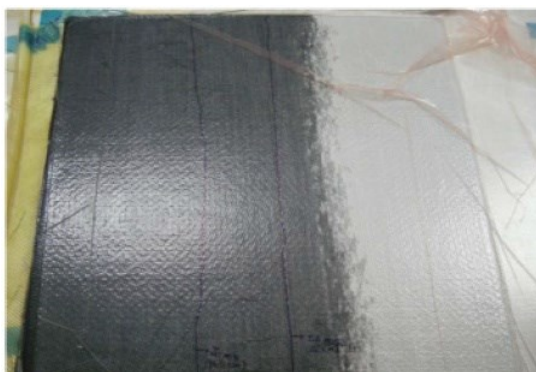
Alla luce dei risultati ottenuti si può asserire che il sistema più promettente è l'EBA1 con il 20% di microsfele disperse.

Tale sistema pertanto è stato pertanto selezionato come matrice di un pannello fibrorinforzato in carbonio che si intende realizzare.

### **7.3 Realizzazione di Pannelli fibrorinforzati in carbonio con microsfere autoriparanti**

Un primo tentativo nella realizzazione di un pannello con il sistema di resina caricata con il 18% di microcapsule individuata attraverso la sperimentazione descritta nel paragrafo precedente è stato fatto mediante la tecnica dell'infusione.

Anche in questo caso tale tecnica si è dimostrata del tutto inadatta poichè la presenza delle microcapsule ha fatto aumentare la viscosità della resina, ma soprattutto si è manifestato un indesiderato effetto filtro da parte del tessuto, la cui porosità è stata saturata dalle microcapsule che a loro volta hanno stoppato l'impregnazione.



**Figura 202 Le microcapsule stoppano l'infusione**

La natura particellare delle microcapsule hanno suggerito che qualsiasi sistema di infusione con la resina in cui esse fossero state pre-disperse si sarebbe rivelato inadatto.

Pertanto si è pensato di distribuire le microsfere direttamente sulle lamine di fibra secca, e poi procedere all'impregnazione manuale.

E' stato proposto di effettuare tale distribuzione mediante spray delle microsfere dopo averle pre-disperse in acetone. Ma anche questa idea è stata abbandonata poichè le microsfere sedimentavano molto velocemente.

Pertanto l'unico metodo che è rimasto è quello di una distribuzione manuale, che viene mostrato sotto in maniera sequenziale nelle varie fasi:



La distribuzione è fatta utilizzando un becker per contenere le microcapsule, la cui apertura è stata coperta con una rete per distribuir meglio le microcapsule ed impedirne l'eccessiva fuoriuscita.



La quantità di microcapsule da disperdere su ciascuno strato è stata pesata in base al volume finale del manufatto e quindi calcolata secondo la stima del 18% rispetto al peso della matrice necessaria. Sono stati calcolati essere necessari 0,52 grammi per strato per ottenere un ammontare complessivo di microcapsule pari a 11,54 grammi per un laminato di 24 strati

L'uniformità della dispersione viene valutata visivamente



Una volta disperse le microcapsule sul singolo strato si procede a spargere manualmente la resina ogni 4 strati per poter assicurare una idonea impregnazione di tutto il laminato.



Completata la fase di laminazione viene fatto il acco a vuoto e posto in autoclave a curare con un ciclo di 1h a 125°C e 2h a 170°C



Il pezzo finale è risultato essere più spesso di quanto preventivato, il che significa che non è ben compattato.



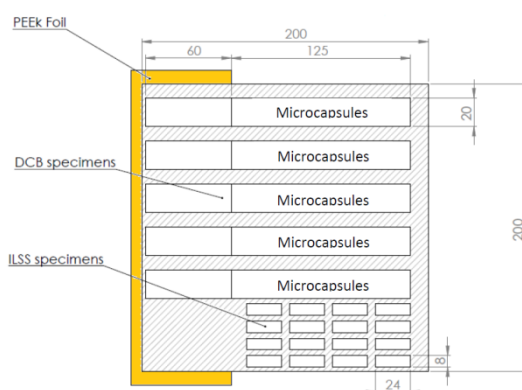
Il lato inferiore del laminato presenta chiazze di fibra secca

Pertanto il processo deve essere migliorato aggiugnendo la pressione al fine di ottenere una maggiore compattazione e impregnazione.

## 7.4 Realizzazione Pannelli per prove DCB ed impatto

Riferendosi all'esperienza fatta in precedenza sono stati realizzati due tipologie di pannelli; una per verificare la capacità di riparazione mediante prove DCB (dual cantiler beam) ed una seconda tipologia di pannelli per verificare la resistenza all'impatto.

Nelle prove DCB occorrono provini in cui è stata innescata una cricca, e ciò si realizza ponendo in mezzo al laminato un sottile foglio di materiale distaccante (teflon, kapton) secondo il seguente schema:



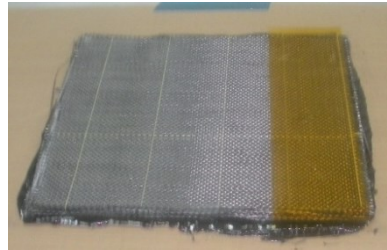
**Figura 203 Schema per la realizzazione di un pannello per prove DCB**

Pertanto si è provveduto a realizzare un pannello dalle dimensioni di 20cm X 20 cm spesso 24 plies:



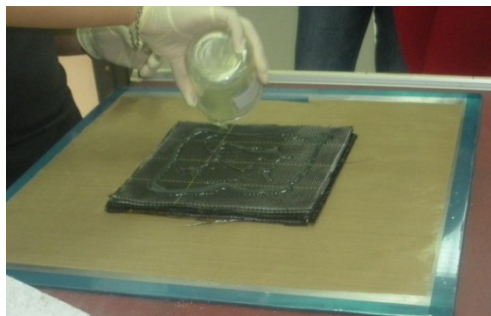
**Figura 204 Realizzazione Pannello per prove DCB**

Sono state tagliate le plies ed si è provveduto a distribuire le microcapsule su nella ply che viene sottoposta a delaminazione e nella parte ove non sono state distribuite le microcapsule viene posto il foglio distaccante di kapton:



**Figura 205 Foglio distaccante di Kapton inserito nel mezzo del laminato per prove DCB**

L'operazione di laminazione del pannello si conlude con l'aggiunta della resina tra le varie plies:



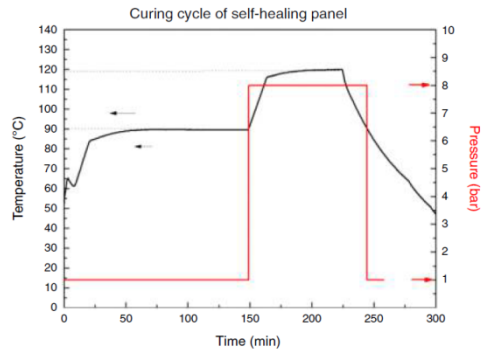
**Figura 206 Aggiunta della resina**

Ed infine è stato relizzato il sacco a vuoto per la cura in autoclave:



**Figura 207 Sacco a vuoto**

La cura in autoclave è avvenuta con l'aggiunta di pressione ad 8 bar con il seguente schema:



**Figura 208 Ciclo di cura imposto per il pannello DCB**

Il pannello ottenuto:



**Figura 209 Pannello per prove DCB**

Si presenta senza difetti e si intravede sul lato sinistro il foglio di Kapton inserito nel mezzo.

I pannelli per le prove da impasto hanno una diversa geometria, sono rettangolari di dimensioni 55 cm X 23cm e sono spessi 8 plies, ne sono stati realizzati due, uno con microcapsule ed uno senza.





**Figura 210 Dispersione di microcapsule e resina per la realizzazione del pannello per prove d'impatto.**

Contemporaneamente è stato realizzato il pannello senza microcapsule:



**Figura 211 Realizzazione Pannello bianco di riferimento per prove d'impatto**

I due pannelli sono stati messi nello stesso sacco a vuoto e curati contemporaneamente con lo stesso ciclo di cura mostrato nella figura 198:



**Figura 212 Sacco a vuoto per i due pannelli per le prove ad impatto**

Il pannello bianco:



**Figura 213 Pannello bianco per prove di impatto**

appare senza difetti, ben compattato, con uno spessore di 1,75mm ed una frazione volumetrica di fibra pari al 56%.

Il pannello con le microcapsule:



**Figura 214 Pannello con microcapsule per le prove d'impatto**

appare con delle chiazze di resine dovute all'effetto assorbente delle microcapsule che hanno la tendenza, quando sono bagnate dalla resina ad aggregarsi, inducendo nella resina un fenomeno di coalescenza che ne impedisce una distribuzione uniforme.

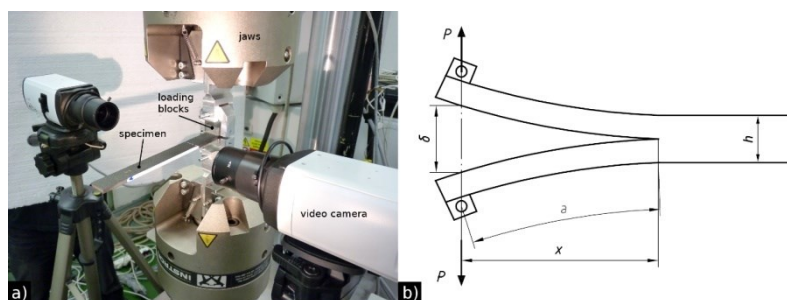
## 7.5 Verifica delle proprietà di autoriparazione

### 7.5.1 Prove Dual Cantilever Beam (DCB)

Dal pannello con l'inserito di kapton sono stati estratti 6 provini secondo lo schema proposto nella figura 193.

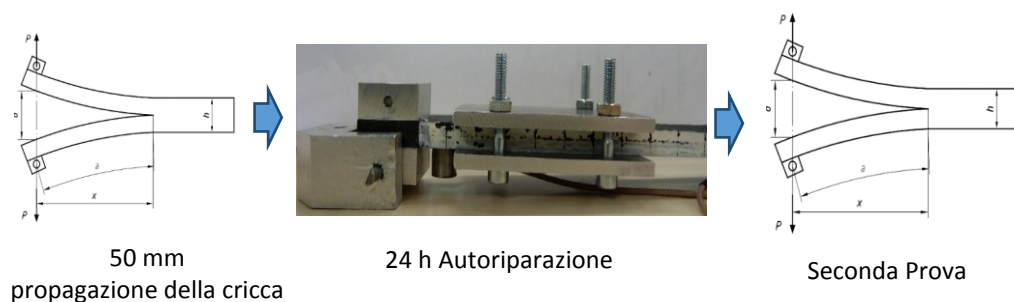
I test DCB sono stati condotti dal Centro Ricerche Aerospaziali della Repubblica Ceca VZLU, partner del progetto, il test è stato condotto in modalità quasi-statica seguendo con una macchina di prove meccaniche INOVA ZUZ 100 con una cella di carico da 1 kN.

Il setup sperimentale era equipaggiato anche con una telecamera capace di monitorare l'avanzamento della delaminazione lungo il provino:



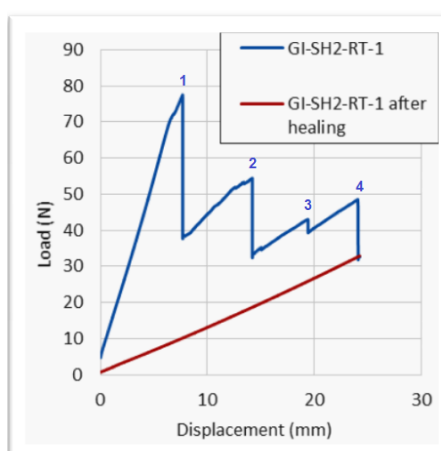
**Figura 215 Set up sperimentale per la prova DCB**

La prova è stata eseguita secondo la procedura ASTM D5528 e ripetuta una seconda volta a distanza di 24 ore per valutare la capacità di autoriparazione, secondo il seguente schema della prova è stato:



**Figura 216 Schema della prova di verifica delle capacità di autoriparazione**

Il risultato ottenuto è stato:



**Figura 217 Risultato prova di autoriparazione**

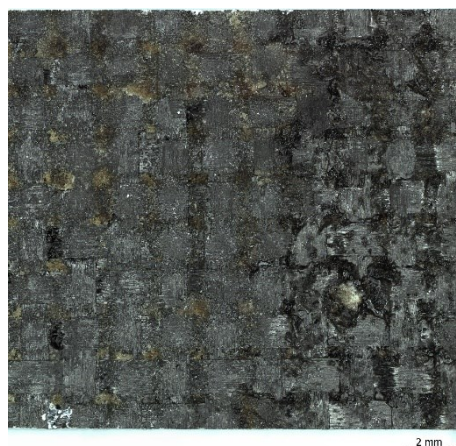
La linea blu del grafico mostra l'andamento del carico nella prima fase di esecuzione del test, si vede pertanto che il carico aumenta all'aumentare dello spostamento fino a raggiungere il valore massimo (1) ove avviene l'innescio della cricca, i successivi punti di massimo (2), (3) e (4) rappresentano i carichi necessari per far avanzare la cricca nei step successivi fino ad arrivare ai 50mm preventivati

Poi viene eseguita l'operazione di riparazione, che consiste nel riportare il provino a riposo e tenere strette le parti per 24 ore, dopodichè si ripete la prova.

La seconda prova di carico è descritta dalla linea rossa, si vede che essa raggiunge in maniera lineare il valore finale della prima prova di carico, ciò significa che il provino non ha subito modifiche rispetto alle condizioni in cui si trovava alla fine della prima prova, ovvero non si evidenzia nessuna proprietà di autoriparazione.

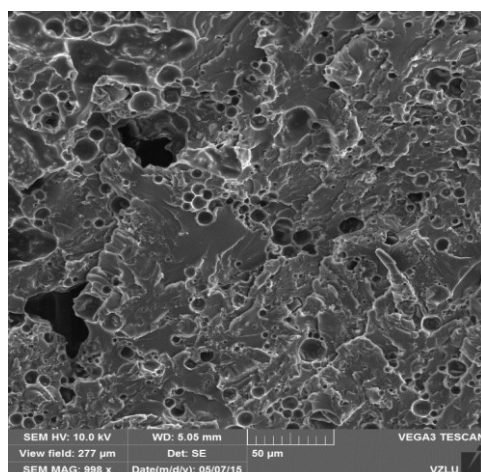
Tali risultati sono stati confermati da tutti i restanti 5 provini.

Per poter dare una risposta a tale comportamento risulta utile l'esame al microscopio della superficie di frattura del provino:

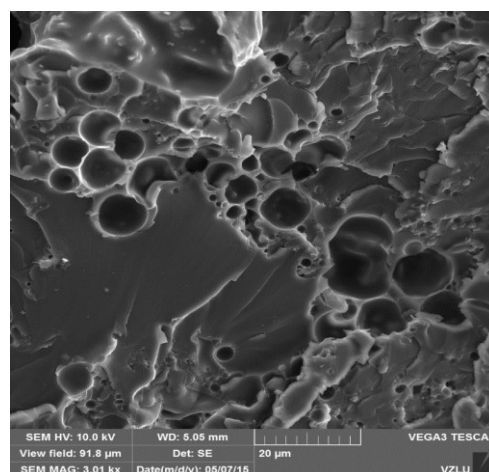


**Figura 218** Esame al microscopio ottico della superficie di frattura

dove non si notano specifici difetti, come ad esempio eventuali residui di agglomerati di microcapsule, pertanto è stata fatta un'analisi anche al microscopio elettronico ottenendo:



**1000X**



**3000X**

**Figura 219** Esame al SEM della superficie di frattura

ove sono ben visibili le microsfere rotte che hanno rilasciato l'agente riparante.

Quindi il mancato funzionamento del meccanismo di autoriparazione non può essere attribuito alle microsfere.

Una possibile spiegazione di tale comportamento può essere trovata nella modalità di esecuzione della prova.

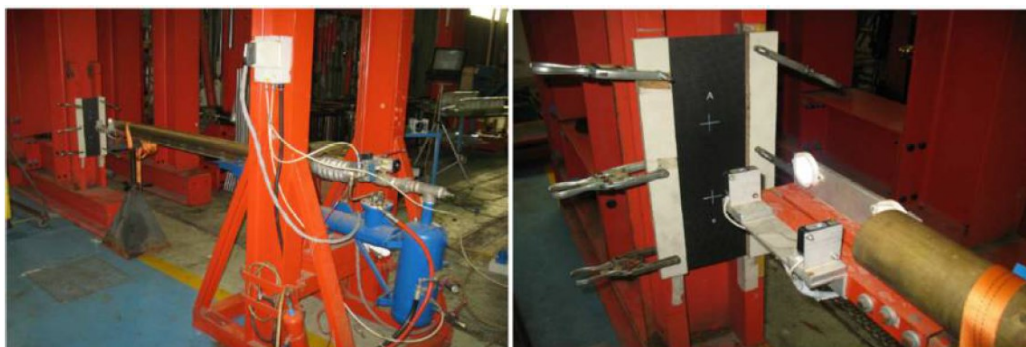
Infatti la prima fase della prova è avvenuta in modalità quasistatica, ovvero con un tempo di esecuzione lungo, dell'ordine delle decine di minuti che è risultato molto più lungo del tempo di attivazione e reticolazione del sistema di riparazione che è dell'ordine dei secondi.

Purtroppo la logistica con cui sono state condotte le prove ha determinato un difetto di comunicazione tra i vari partner del progetto. Infatti non è stato possibile valutare tempestivamente i risultati delle prove DCB e modificare di conseguenza la modalità di esecuzione della prova.

### **7.5.2 Prove ad Impatto**

La verifica delle proprietà di autoriparazione in caso di impatto è stata eseguita in Alenia, anche essa partner del progetto mediante una specifica apparecchiatura in loro possesso che simula l'impatto da grandine[140].

Il setup di prova consiste in un cannone ad aria compressa capace di sparare dardi di ghiaccio ad un bersaglio posto davanti:



**Figura 220 Cannone ad aria compressa per le prove di impatto in dotazione all'Alenia**

All'estremità del cannone sono poste due fotocellule in grado di rilevare la velocità del dardo di ghiaccio, quindi conoscendo il peso del dardo si conosce l'energia dell'impatto.





**Figura 221 Misura del peso del dardo di ghiaccio**



**Figura 222 Carica del dardo di ghiaccio**



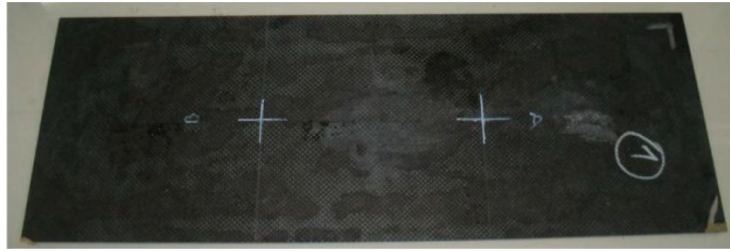
**Figura 223 Fotocellule all'estremità del cannone**

Sono stati eseguiti i seguenti test:

Panel N°	Impact location	Pressure valve bar	Hail diameter inch	Speed m/s	Energy J
1	A	1.00	2.75	41.6	141
2	A	0.78	2.40	36.0	70
2	B	0.90	2.75	38.0	118

**Tabella 14 Parametri test d'impatto**

Il pannello testato appare senza evidenti segni di danneggiamento:



**Figura 224 Pannello testato**

I test di valutazione mediante analisi non distruttive sono ancora in corso.

## **7.6 Obiettivi raggiunti**

Nonostante le difficoltà di manipolazione che il materiale presenta, sono stati realizzati dei pannelli in composito di grandi dimensioni che saranno testati con test di qualifica aeronautica.



## Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di realizzare materiali compositi con nuove funzionalità intrinseche mediante l'integrazione di matrici nanocaricate in sistemi fibro rinforzati.

Attraverso la dispersione di nanocariche in un polimero si è visto che si possono modificare radicalmente delle proprietà del polimero stesso con quantità di carica molto basse. Tale possibilità risulta estremamente evidente per quanto riguarda il comportamento della quasi totalità dei polimeri rispetto la conduzione elettrica. Si è visto infatti che con l'aggiunta di frazione centesimali di nanotubi di carbonio in un polimero si possono ottenere polimeri elettricamente conduttivi. Inoltre la bassa frazione di nanoparticelle disperse non fanno variare in maniera significativa le proprietà termo-meccaniche del polimero. Il comportamento piezoresistivo che i polimeri caricati con nanotubi di carbonio acquistano è un'ulteriore funzionalità che può essere sfruttata nell'implementazione di un materiale composito.

Come contropartita ai benefici apportati dalla dispersione di nanoparticelle ed in particolare, come nel caso del presente lavoro di nanotubi di carbonio, c'è la drammatica ed inevitabile variazione del comportamento reologico del polimero nanocaricato.

L'aumento di viscosità che si osserva nei polimeri nanocaricati, fa sì che il loro utilizzo come matrici in sistemi fibro rinforzati risulta difficoltoso rispetto le comuni tecniche di manifattura dei compositi.

Tale difficoltà è alla base anche del minor numero di lavori sperimentali aventi come tema la realizzazione e caratterizzazione di sistemi multiscalari rispetto ad esempio alla sterminata produzione di pubblicazioni esistente su sistemi nanocompositi di cui spessola possibile applicazione come matrice in un sistema fibrorinforzato resta solo una ideale possibilità.

Lo studio delle proprietà fisico chimiche di un sistema epossidico commerciale additivato con nanotubi di carbonio ha permesso la comprensione e la definizione di diversi metodi di dispersione al fine di ottenere un sistema polimerico efficacemente nanocaricato e riproducibile, quindi anche scalabile su quantità per una produzione seriale.

Il processo sviluppato per poter realizzare un composito fibrorinforzato con una matrice termoidurente nanocaricata è applicabile per forme ad elevata superficie utile, sostanzialmente planari che permettano un'infusione attraverso lo spessore. In tal modo è possibile minimizzare il percorso di infusione, quindi risolvere il problema del filtraggio che la preforma opera sulla resina nanocaricata.

La bontà del processo è testimoniata dall'indagine al microscopio fatta sui due pannelli realizzati e dall'interessante aumento del valore della conducibilità trasversa che si registra nei pannelli multiscala.

La verifica della capacità di health monitoring attraverso la proprietà di piezoresistività della matrice è risultata essere attenuata dalla presenza del carbonio, si potrebbe ridurre tale attenuazione inserendo più layer isolanti nel composito.

Tale sistema pur rivelandosi adeguato per la realizzazione di compositi multiscala resta un processo con un alto impegno manuale da parte dell'operatore che lo realizza.

Sarebbe pertanto auspicabile trovare delle varianti tali che rendessero il processo meno artigianale.

Una possibilità che stiamo implementando al Cira in tal senso è rappresentata dallo sviluppo di una testa di deposizione montata su un braccio robotico capace di stendere il tow di fibra secca di carbonio su di una superficie e contemporaneamente depositare nel punto di contatto con tra la fibra e la superficie una quantità calibrata di resina nanocaricata.

Con tale sistema, descritto in appendice, si riesce a fare avvolgimenti e piastre piane.

Invece il lavoro di ricerca e messa a punto di un sistema termoplastico piezoresistivo ha dato un risultato davvero interessante con un prodotto pronto anche per una produzione seriale e commercializzabile.

Infatti la soluzione del film in resina fenossidica caricata con nanotubi ha dimostrato essere una via efficace per integrare materiali nanometrici in un materiale composito con matrice epossidica.

E' possibile infatti pensare di poter utilizzare tale sistema sia per disperdere nanoparticelle rese stabili, quindi facilmente manipolabili una volta che sono state inglobate in un foglio di tale tipologia di polimero. Ulteriormente, qualora

l'interesse fosse univocamente quello di avere determinate nanoparticelle all'interno del composito, si può pensare di ridurre la frazione volumetrica della resina fenossidica al minimo, giusto il necessario per tenere le nanoparticelle legate tra loro.

Infatti si è visto che la natura della resina fenossidica è completamente compatibile con la matrice epossidica al punto tale che si può determinare la completa miscelazione della resina fenossidica con la matrice epossidica.

Il foglio caricato con nanotubi di carbonio si è dimostrato essere un sistema nanocomposito completamente integrabile con il processo di manifattura di compositi sia laminati che infusi e di essere in grado di funzionare come sistema integrato per il monitoraggio dello strain subito dal composito stesso grazie alla sua natura piezoresistiva.

E' anche ipotizzabile poter utilizzare tale sistema sulla superficie del composito a mo' di pelle sensibile in modo da avere aree sensibili ad un qualche evento esterno (urto, pressione).

La possibilità di ottenere materiali compositi con funzionalità di autoriparazione grazie all'impiego di microsfele riparanti ha invece dimostrato un livello di integrazione e funzionalità ancora relegato ad un ambito altamente prototipale su scala di laboratorio.

Infatti il processo di integrazione delle microcapsule si è rivelata possibile solo con una metodologia manuale e molto empirica, che appare ancora di difficile inserimento in una usuale pratica di manifattura di un materiale composito.

Sicuramente i prototipi realizzati rappresentano un unicum in letteratura scientifica, pertanto i risultati dei test ancora in corso saranno di grande interesse e daranno indicazioni anche per le future strategie da perseguire per migliorarne l'integrabilità.

## Conclusions

The aim of this work was realizing new composites with new inherent functions through the integration of nanocharged matrices in fiber-reinforced systems.

Through the dispersion of nanocharges in a polymer, a total change of some the polymer's proprieties using very low charges can be observed. This possibility appears as extremely clear in the case of the electrical behavior of most of the polymers. It has been shown that adding a centesimal fraction of carbon nanotubes in a polymer, electric-conductive polymers can be obtained. Moreover, a low fraction of nanoparticles dispersed does not change the polymer's thermo-mechanical proprieties significantly. The piezoresistive behavior that the carbon nanotubes polymer acquires is another function that can be exploited to improve a composite material.

In return for the benefit gave by the dispersion of nanoparticles, and especially in the case of carbon nanotubes, there is a dramatic and inevitable variation of the rheological behavior of the nanoloaded polymer.

The increasing viscosity observed in nanofilled polymers makes their use as matrixes in a fibre-reinforced system quite difficult compared to ordinary techniques of composites production.

This difficulty is also the reason why there are very few experimental works about the realization and the characterization of multiscale systems compared to the production of publications about nanocomposites systems, whose the prospective use as a matrix in fibre-reinforced is often wished.

The study of physico-chemical proprieties of a commercial epoxy system, loaded with carbon nanotubes, allowed us to comprehend and define different ways of dispersion in order to get an efficiently nanoloaded and reproducible polymeric system, whose quantity can also be scaled for serial production.

The project developed to create a fibre-reinforced composite with a thermosetting nanocharged matrix is still applicable to forms having a large usable surface, usually flat, that allows an infusion through its thickness. In this way, is possible to minimize the infusion path, and to solve the filtering problem that the dry preform acts on the nanocharged resin.

The success of the process is also evidenced by the microscope investigation done on two realized panels and by the interesting increasing value of the transversal conductivity noticed in multiscale panels.

The test of health monitoring capability through the matrix' piezoresistive propriety resulted lessened by the presence of carbon, but this lessening could be reduced adding more insulating layers in the composite.

This system, even though it is adequate for realizing multiscale composites, is still a process that requires a high manual effort by its maker. It is to be hoped that finding new variation will allow a less handcrafted process.

A possibility we are implementing at CIRA is represented by a development of a deposition head mounted on a robot arm that is able to lay down a dry carbon-fibred tow on a surface and, at the same time, put a calibrated quantity of nanofilled resin. Using the way described in the appendix A, wrapping up and flat plates are possible. Differently, the researching work and the developing of a thermoplastic piezoresistive system has given a very interesting result, creating a very interesting product very close for a possible serial production and marketing.

In fact, the film solution made of phenoxy resins, loaded with nanotubes, has demonstrated being an efficient way to integrate nanometric materials into an epoxy matrix composite.

It's possible to think to use this system for dispersing entrapped nanoparticles, in an easy and manipulable way once they are incorporated into a sheet of that kind of polymer. Moreover, if the interest is having only a particular kind of nanoparticles in a composite, it is possible to reduce the volumetric fraction of the phenoxidic resin to its minimum, just to keep the nanoparticles together.

It has been observed that the nature of the phenoxy resins is completely compatible with the epoxy matrix, to the point that a complete blending of phenoxy resin and epoxy matrix is possible.

The sheet loaded with carbon nanotubes has shown itself being a nanocomposite totally integrable with the handcraft process of composites both laminated and infused, as well as being able to work as integrated system for strain monitoring suffered by the composite itself, thanks to its piezoresistive nature.

It can also be assumed this system can be used to make the composite's surface as a sensible skin, in order to get sensible areas to a some kind of outer stimulation (shock, pressure)

The possibility of obtaining composite materials with self-healing function, thanks to repairing microspheres, showed a level of integration and functionality that is still confined to an highly prototypical field on a laboratory scale.

In fact, the integration process of microcapsules has revealed that it is possible through a handcraft methodology only, that is still very empirical and hard to insert in an ordinary manufacturing process of a composite material.

However, the realized prototypes represent an unicum in scientific literature, and the results of the ongoing tests will be of a great interest and they will give information for future strategies in order to improve their integrability.

## Appendice A

### Pannello con Stringer in Composito Multiscala

Nell'ambito del progetto IASS è stato realizzato un pannello piano, rinforzato con tre stringer a T ove la matrice è una resina epossidica caricata con nanotubi di carbonio e nanoparticelle POSS per aumentare la resistenza alla fiamma ( T25BD + BDE, 0.5% CNT, 5% GPOSS)

Il pannello con gli stringer è stato realizzato utilizzando uno stampo in alluminio con la parte interna in gomma siliconica che ne garantisce la compattazione in fase di cura per effetto dell'espansione termica della gomma.

Le varie fasi di realizzazione sono documentate di seguito:

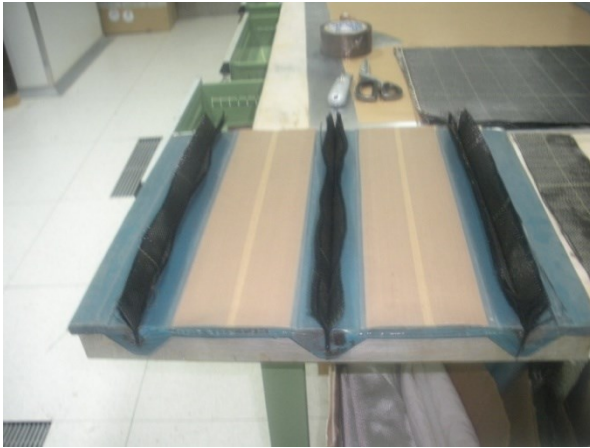
Lo stampo in gomma siliconica è stato realizzato sia per agevolare la fase di



laminazione della preforma secca che per garantirne la compattazione durante la fase di cura nel sacco a vuoto

La gomma siliconica usata è commercializzata da AIRTECH con il nome AIRCAST3700

Quattro strisce di distribution medium HT90 sono state poste sopra il tool di



gomma per agevolare l'evacuazione dell'aria, e sopra è stato fissato un tessuto poroso separatore.

I tre stringer di rinforzo a forma di T sono stati dapprima laminati e formati all'interno del tool affinché prendessero la forma

desiderata.

Il tool di gomma risulta flessibile durante la fase di laminazione, ma per garantire rigidità e stabilità alla forma verrà posto su di esso il controstampo in alluminio

---

La resina è stata dapprima preparata miscelando i vari componenti e disperdendovi le due tipologie di nanocariche

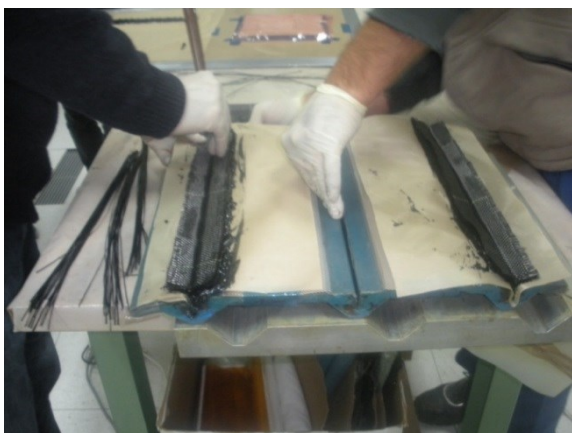


Dopodiché la quantità di resina necessaria per ciascuno stringer è stata stesa su una striscia di peel ply poroso, in modo di assicurarsi che la resina possa raggiungere le cavità della preforma.

---

Le strisce di peel ply con la resina dosata sopra e le preforme secche degli stringer sono state poste nelle cavità ad essi destinate dello stampo in gomma.





Questa fase è stata agevolata dalla possibilità di flettere lo stampo in gomma per allargare la sedi destinate agli stringer

---

Quanto fatto per gli stringer viene replicato per il pannello piano. Su di una piastra



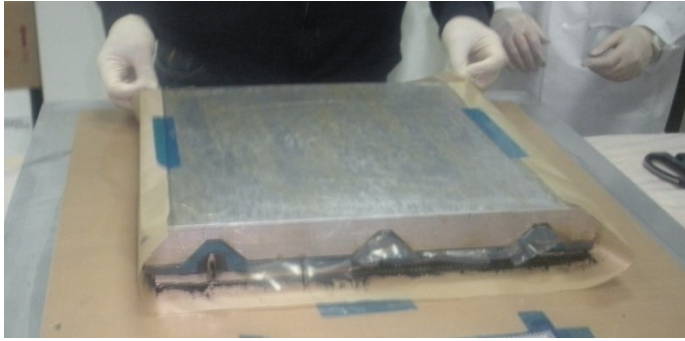
è stato steso un foglio di peel ply poroso sul quale è stato sparso uno strato uniforme di resina precedentemente pesata. Sopra tale strato di resina è stata posta la preforma secca della faccia piana del pannello.

---

Il tool di gomma con gli stringer precedentemente posizionati nelle loro sedi, è

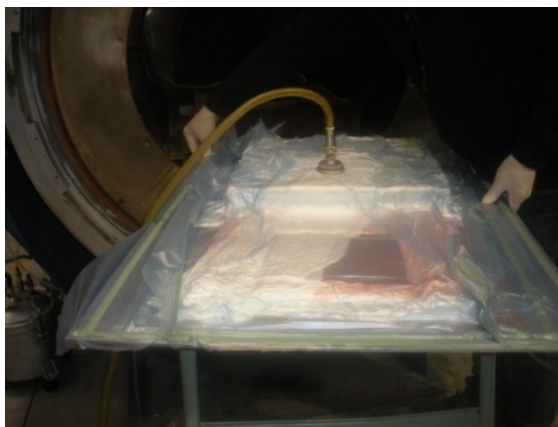


stato posizionato capovolto sopra al laminato piano.



Dopodichè sopra lo stampo in gomma è stato posizionato il controstampo in alluminio.

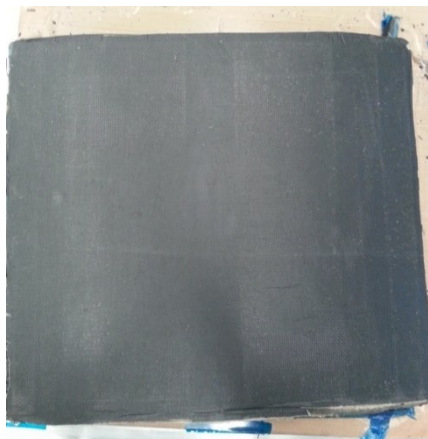
---



E' stato fatto il sacco a vuoto e messo a curare in autoclave

---

La faccia estena del pannello appare uniformemente infusa e non si evidenziano particolari ti difetti

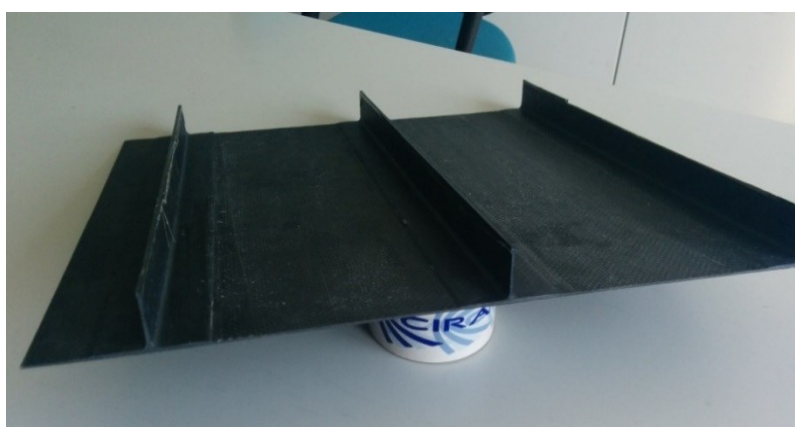




Nella faccia interna appaiono delle zone più ricche di resina, specialmente in corrispondenza delle basi di giunzione degli stringer, non sono comunque presenti zone secche, quindi anche la faccia interna appare di buona qualità.

---

Lo spessore del pannello risulta omogeneo senza evidenza di vuoti, neanche alle basi degli stringer a T



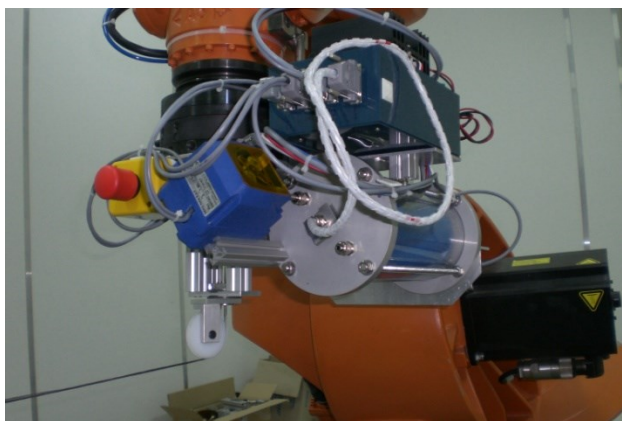
**Pannello Finale**

Il risultato interessante di tale esperienza è che la tecnica sviluppata per infondere pannelli con resine nanocaricate può essere estesa su strutture con forme più complesse.

## Appendice B

### Sistema di deposizione robotizzato sperimentato con matrici nanocaricate

Le resine nanocaricate presentano un'elevata viscosità tale da risultare difficilmente compatibili con gli usuali sistemi di manifattura dei compositi fibrorinforzati. Per superare tali difficoltà di manifattura al Cira è stato provato ad utilizzare una testa di deposizione di fibre di carbonio montata su un braccio robotizzato, il cui progetto e sviluppo è stato fatto in seno al laboratorio di prototipazione di materiali compositi



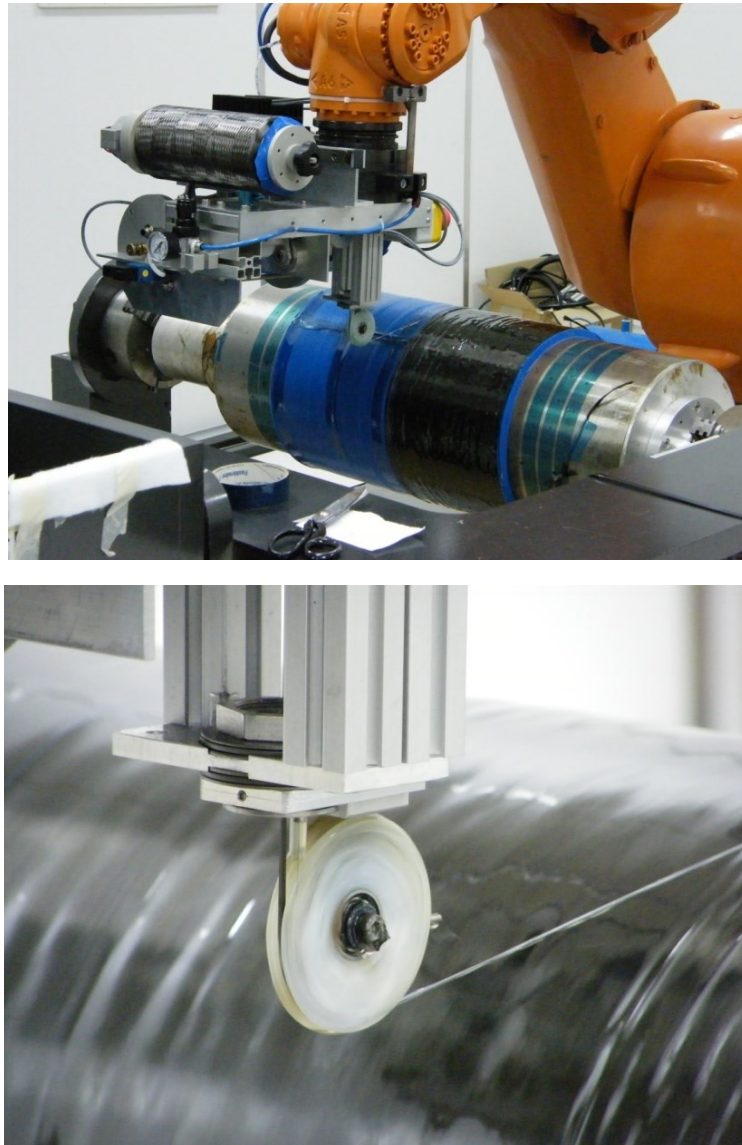
**Figura 225 Robotic Winding presso il CIRA**  
:

Le principali caratteristiche del sistema sono:

- Una testa indipendente montata su di un braccio robotico antropomorfo di tipo industriale che può operare in qualsiasi orientazione e con la possibilità di compiere giri infiniti intorno al suo asse principale.
- E' possibile operare riscaldando la resina fino ad 80°C.
- Si può controllare la tensione della fibra.
- La resina viene deposta sulla singola fibra nel punto di contatto tra fibra e superficie di deposizione.
- La quantità di resine deposta è proporzionale alla velocità di deposizione della fibra e viene controllata mediante una pompa volumetrica.



La resina è contenuta in una sacca siliconica posta in un cilindro che può essere pressurizzato per agevolare la fuoriuscita della resina.



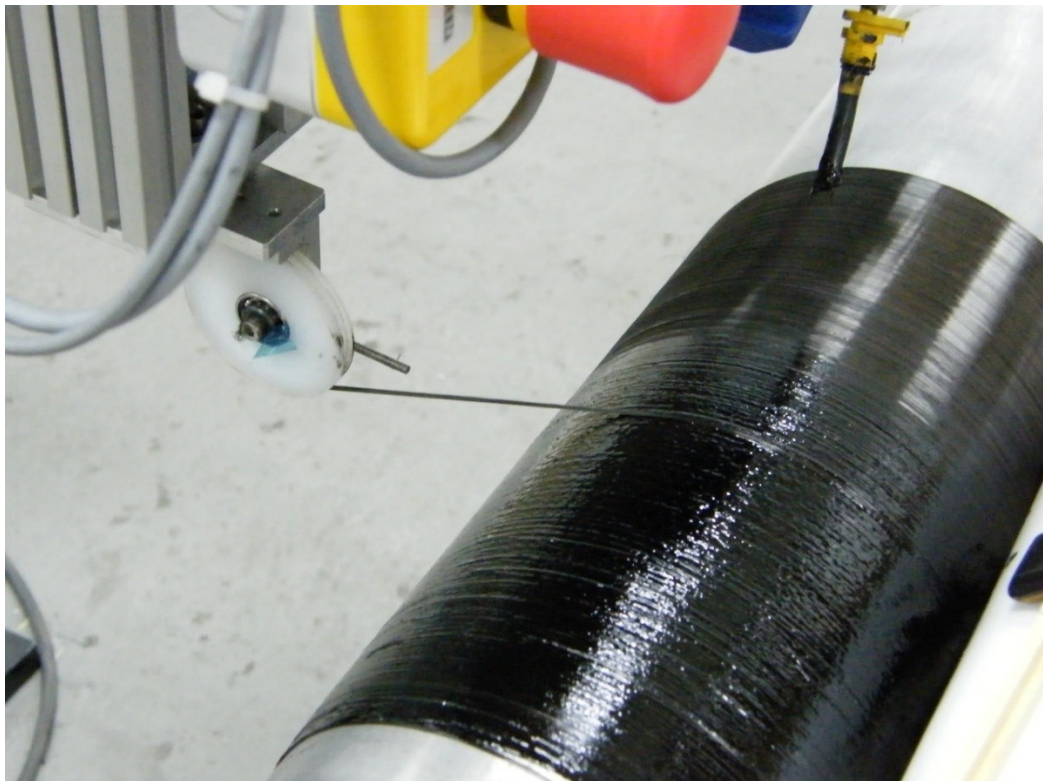
**Figura 226 Robotic Wet Winding al CIRA- dettaglio della deposizione wet**

La testa è in grado di lavorare con resine ad alta viscosità, sebbene un valore massimo non è stato definito.

Una prova è stata realizzata con la resina EC327 caricata con lo 0,5% di nanotubi. Tale sistema si adatta bene a tale prova poiché a temperatura ambiente ha una elevata pot life

Circa 200g di resina caricata è stata preparata e poi messa nel sacco in silicone del sistema che va a bordo della testa di deposizione in un cilindro pressurizzato.

La deposizione è stata eseguita su di un mandrino cilindrico con un diametro di 146mm.

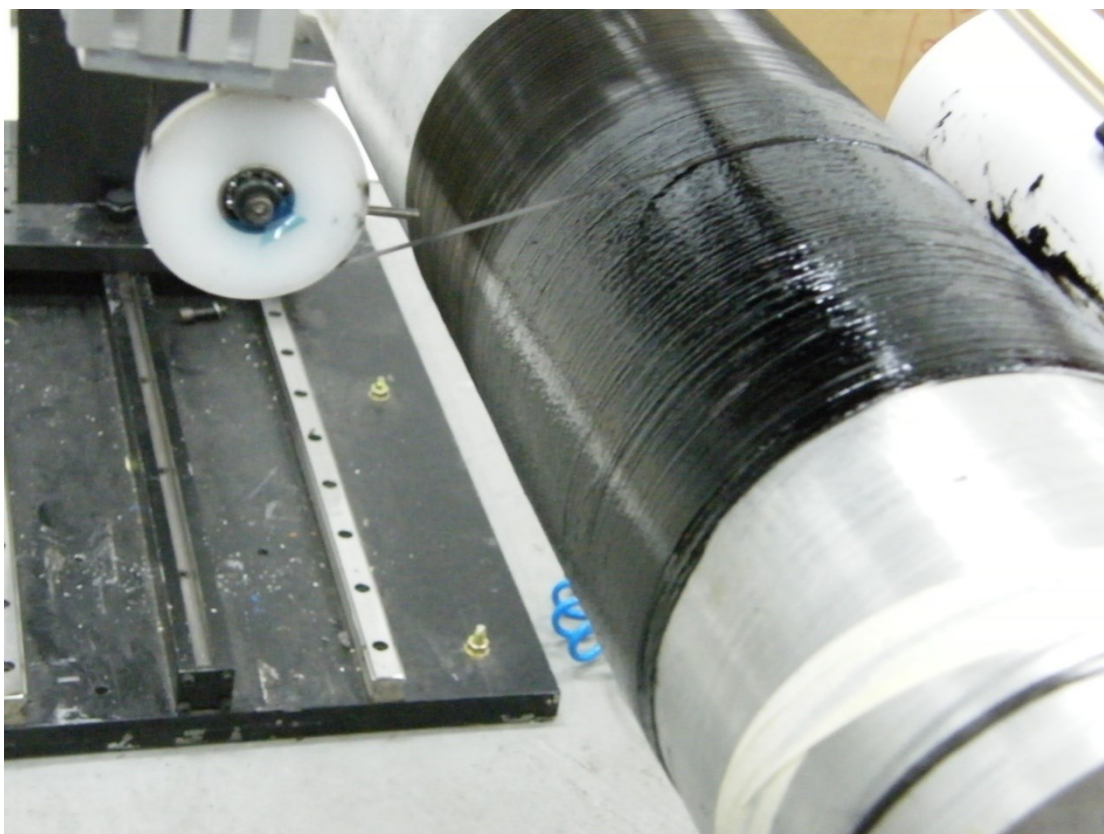


**Figura 227 Robotic Wet Winding con resina nanocaricata**

Con una pressione di 6 bar (la massima consentita), e riducendo al minimo il percorso della resina è possibile depositare la resina direttamente sul punto di stacco della fibra dal mandrino.

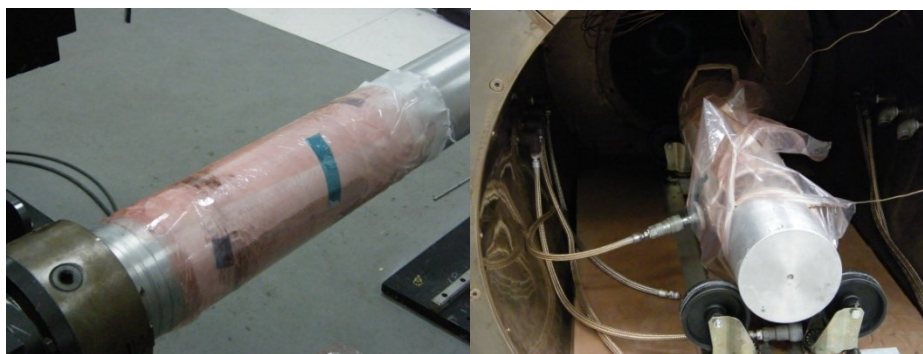
Il controllo della quantità di resina depositata è stato raggiunto dopo diversi tentativi regolando sia la pressione nel cilindro che contiene la sacca con la resina sia la portata della pompa peristaltica che controlla il flusso in uscita delle resina.

Infine l'eccesso di resina viene ridistribuito sull'avvolgimento attraverso una spatola in teflon.



**Figura 228 Spatola in Teflon per distribuire l'eccesso di resina**

Il cilindro è stato chiuso in un sacco a vuoto e posto a curare in autoclave.



**Figura 229 Sacco a vuoto del mandrino e cura in autoclave**





**Figura 230 Cilindri prodotti ed anelli estratti da essi**

La qualità finale dei cilindri è senza dubbio soddisfacente ed è apparsa confrontabile con quella ottenuta mediante l'infusione attraverso lo spessore dei pannelli piani.

C'è da rilevare che la porosità del tessuto di carbonio utilizzato per realizzare i pannelli piani è maggiore della fibra unidirezionale utilizzata per l'avvolgimento, quindi da un punto di vista meccanico c'è da aspettarsi un comportamento più performante dei cilindri rispetto i pannelli piani.



## Pubblicazioni e Interventi a Congressi

- ✓ **Enhanced electrical properties of carbon fiber reinforced composites obtained by an effective infusion process**  
Barra, G. De Nicola, F. ; De Vivo, B. ; Egiziano, L. ; Guadagno, L. ; Lamberti, P. ; Raimondo, M. ; Spinelli, G. ; Tucci, V. ; Vertuccio, L. ; Vietri, U. ; Volponi, R.  
Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), 2014 IEEE 9th
- ✓ **Development of multifunctional carbon fiber reinforced composites (CFRCs) - Manufacturing process**  
L. Guadagno, M. Raimondo, U. Vietri, G. Barra, L. Vertuccio, R. Volponi, G. Cosentino, F. De Nicola, A. Grilli and P. Spena  
AIP Conf. Proc. 1599, 461 (2014)
- ✓ **Correlation between electrical conductivity and manufacturing processes of nanofilled carbon fiber reinforced composites**  
Guadagno, L. ; Vietri, U. ; Raimondo, M. ; Vertuccio, L. ; Barra, G. ; De Vivo, B. ; Lamberti, P. ; Spinelli, G. ; Tucci, V. ; De Nicola, F. ; Volponi, R. ; Russo, S.  
Composites Part B: Engineering Volume 80, October 2015, Pages 7–14
- ✓ **Self-repairing CFRPs targeted towards structural aerospace applications**  
M. Raimondo, F. De Nicola, R. Volponi, W. Binder, P. Michael, S. Russo, L. Guadagno  
International Journal of Structural Integrity 2016, Vol. 7 Iss 5 pp.
- *“A comparative study on damping properties of Carbon Fiber Composites using nanocomposite matrices for noise reduction”* **Presentazione orale** presso 15th European Conference on Composites Materials ". Venezia, Italia. 24-28 /June/2012,
- *“Multiscale composites within health-monitoring capabilities.”* **Presentazione orale** presso 16th European Conference on Composites Materials ". Seville, Spain, 22-26 June 2014
- *“Manufacturing of Self-Healing Carbon Fiber Reinforced Composites for structural aerospace applications”* **Presentazione orale** presso 4th ICEAF International Conference of Engineering Against Failure. Skiathos, Greece, 24-28 June 2015
- *“Influence of manufacturing processes on the morphological arrangement of CNTs in nanofilled Carbon Fiber Reinforced Composites”* **Presentazione**

**orale** presso 4<sup>th</sup> ICEAF International Conference of Engineering Against Failure. Skiathos, Greece, 24-28 June 2015

- *“Nanocomposites for new Functionalities in Multiscale Composites: the Experience in CIRA”* **Presentazione orale** presso “International Conference on Advanced Manufacturing 2016”, Arlington, Virginia, 5-6/May/2016
- *“Piezoresistive thermoplastic film for composites embedded health-monitoring system”* **Poster** R. Volponi, P. Spena, F. De Nicola ECCM17 17th EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS 26-30th June 2016 Munich/ Germany
- *“Manufacturing Process of a Multifunctional Composite Panel with nanocharged matrix”* **Presentazione orale** presso 8<sup>th</sup> International Conference on “Times of Polymers and Composites, Ischia Italia, 19-23 June 2016

## **Indice delle Figure**

<i>Figura 1</i> Schema materiale composito.....	17
<i>Figura 2</i> Materiali compositi con differenti tipologie di rinforzo.....	18
<i>Figura 3</i> Schema del processo di realizzazione di un manufatto classico .....	24
<i>Figura 4</i> Processo progettazione manifattura manufatto in composito .....	25
<i>Figura 5</i> Schema Liquid Infusion.....	27
<i>Figura 6</i> Schema processo realizzazione di un composito con materiale preimpregato.....	28
<i>Figura 7</i> Fasi processo RTM .....	31
<i>Figura 8</i> Schema processo RTM.....	32
<i>Figura 9</i> Macchina di Filament winding al CIRA.....	34
<i>Figura 10</i> Particolare della testa di deposizione del FW .....	34
<i>Figura 11</i> Sistema di impregnazione mediante bagno della fibra .....	34
<i>Figura 12</i> Realizzazione dell'interstadio del PROTON mediante FW .....	35
<i>Figura 13</i> Ciclo di cura a due step per resine epossidiche .....	36
<i>Figura 14</i> Autoclave disponibile presso il CIRA.....	37
<i>Figura 15</i> Tipi di nanoparticelle .....	44
<i>Figura 16</i> Struttura di silicati stratificati.....	47
<i>Figura 17</i> Struttura grafite.....	49
<i>Figura 18</i> Possibili Strutture di Nanotubi di Carbonio .....	51
<i>Figura 19</i> Pinning della cricca .....	53
<i>Figura 20</i> Deflessione della cricca .....	53
<i>Figura 21</i> Effetto irrigidimento del polimero ad opera di nanoparticelle .....	54
<i>Figura 22</i> Fenomeno di tenacizzazione mediante distacco di nanoparticelle [34].....	55
<i>Figura 23</i> Andamento della conducibilità elettrica in una matrice epossidica al variare del tipo di nanotubi dispersi e della concentrazione [36].....	56
<i>Figura 24</i> Effetti sulla conducibilità termica in un sistema epossidico ove sono stati dispersi dei nanotubi di carbonio [42].....	58
<i>Figura 25</i> Variazione della resistenza in un polimero caricato con nanotubi a) [47], b) [48].....	59
<i>Figura 26</i> Metodo di induzione della piezoelettricità .....	62
<i>Figura 27</i> Schema di una fibra ottica .....	63
<i>Figura 28</i> Schema funzionamento di un reticolo di Bragg .....	64
<i>Figura 29</i> Uso di fibre ottiche per rilevare delaminazioni: a) Incorporazione nel composito, b) schema di funzionamento .....	64
<i>Figura 30</i> Risposta stress-strain di un lega a memoria di forma.....	65
<i>Figura 31</i> Schema funzionamento sistema di autoriparazione con microcapsule [102] .....	68
<i>Figura 32</i> Schema di un composito multiscala .....	70
<i>Figura 33</i> Possibili implementazioni di proprietà nei compositi multiscala.....	71
<i>Figura 34</i> "Effetto Nano" .....	74
<i>Figura 35</i> Ultraturax.....	75

<i>Figura 36 Ultraturrax (dettaglio testa).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 37 Fenomeno della cavitazione.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 38 Sonicatore Sonic VC 505.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 39 Three roll mill .....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 40 Three roll mill schema .....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 41 Processo di estrusione.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 42 Metodo di realizzazione di un composito multiscala mediante dispersione delle nanocariche sulle fibre [84].....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 43 Composito multiscala con nanotubi di carbonio.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 44 Composito multiscala con nanotubi accresciuti nelle zone interlaminari [88] ....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 45 Processo di realizzazione di un composito multiscale mediante trasferimento di nanotubi orientati [89].....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 46 Schema distribuzione dei nanotubi sulle fibre mediante elettroforesi [90].....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 47 Schema per misura della resistenza volumetrica .....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 48 Schema per misura della resistenza superficiale .....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 49 Andamento percolativo della conducibilità elettrica al variare della carica di nanotubi dispersi.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 50 Meccanismo della conduzione elettrica realizzata dal network di nanotubi di carbonio .....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 51 Meccanismo di conduzione tra nanotubi.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 52 Variazione della conducibilità per effetto tunnel al variare della distanza tra nanotubi [99] .....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 53 Influenza della resistenza di contatto tra nanotubi sulla conducibilità del nanocomposito al variare della concentrazione di nanotubi dispersi [101].....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 54 Variazione della soglia di percolazione al variare del fattore di forma della nanoparticella dispersa [103].....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 55 Nanotubi di carbonio NC3100 al SEM .....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 56 Reometro AR2000 .....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 57 Viscosità della resina EC327 al variare della temperatura.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 58 DMA TA 2960 .....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 59 Modulo elastico in funzione della temperatura della resina EC327 .....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 60 Glove box per la manipolazione delle nanocariche .....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 61 Picometro Keythley 2182A e nanovoltmetro Keythley 6221 .....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 62 Andamento della conducibilità in funzione dell'energia di miscelazione.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 63 Three roll mill (EXAKT 80E), .....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 64 Immagine SEM resina nanocaricata.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 65 Microscopio ottico: valutazione della dispersione .....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 66 DSC Resina Pura, 0,6% CNT e 0,9% CNT.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 67 Viscosità al variare della frequenza e della carica.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 68 Viscosità resina allo 0,6% al variare della temperatura .....</i>	<i>116</i>

Figura 69 Ec327+1% CNT.....	117
Figura 70 Ec327+1% CNT.....	117
Figura 71 Conducibilità campioni 1% CNT e differenti percentuali di catalizzatore .....	118
Figura 72 Provini Ec327+ 0,3% CNT.....	119
Figura 73 Provini Ec327+ 0,6% CNT.....	119
Figura 74 Provini Ec327+ 0,9% CNT.....	119
Figura 75 Campioni e Conducibilità elettrica Ec327 al varire della carica di CNT.....	119
Figura 76 Campione per misura conducibilità con metodo Van der Pauw.....	120
Figura 77 Conducibilità elettrica EC327 a diverse percentuali di CNT .....	120
Figura 78 Provini inglobati per prove elettromeccaniche .....	122
Figura 79 Macchina per prove meccaniche INSTRON.....	123
Figura 80 Prova elettromeccanica (particolare provino ed estensometro) .....	123
Figura 81 Campione A caricato allo 0,3%.....	123
Figura 82 Campione A caricato allo 0,3% (creep).....	124
Figura 83 Campione B caricato allo 0,6%.....	125
Figura 84 Campione B caricato allo 0,6% (creep).....	125
Figura 85 Strain test sul provino C caricato allo 0,9%.....	126
Figura 86 Prova di creep campione C caricato allo 0,9% .....	126
Figura 87 Processo di casting .....	129
Figura 88 Estrusore monovite.....	131
Figura 89 Vortici che si creano all'interno dell'estrusore .....	131
Figura 90 Pressa a piani caldi.....	132
Figura 91 Film di PVAc caricato con MWCNT ottenuto per casting.....	134
Figura 92: Campione di PVAc + 1%wt MWCNT con contatti elettrici.....	134
Figura 93 Set-up di caratterizzazione elettrica (microamperometro in alto e nanovoltmetro).....	135
Figura 94 Curva di percolazione del PVAc caricato con MWCNT a diverse percentuali...	135
Figura 95- Film di PS puro (a) e PS caricato con MWCNT (b) ottenuto per casting dalla miscela THF+Acetone .....	136
Figura 96 Estrusore Polylab Haake ptw 24/40.....	137
Figura 97 Pressa a piani caldi Collin P300 PM.....	138
Figura 98 Ciclo di pressofusione per ottenere film di Polistirene .....	138
Figura 99 Film ottenuti con 2 g di PS caricato con diverse percentuali di CNT.....	139
Figura 100 Campioni di PS con 5% di CNT.....	140
Figura 101 Campioni di PS con 10% di CNT.....	140
Figura 102 Provino film di PS con 5% di CNT con strain gauge.....	142
Figura 103 Cicli di carico e scarico PS con 5% CNT .....	142
Figura 104 Prova di creep PS con 5% di CNT.....	143
Figura 105 Ciclo ad elevato spostamento del film di PS con 5% di CNT.....	144
Figura 106 Inserimento del film di PS on 5% di CNT all'interno di un di un prepreg in carbonio .....	145

<i>Figura 107 Processo di manifattura del pannello in carbonio con il film di PS interno .....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 108 Prove di adesione dell' interlayer di PS.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 109 Risultati prova di adesione interlayer di PS.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 110 Bobine di Grilon.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 111 DSC Grilon 1° Run.....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 112 DSC Grilon 2° Run.....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 113 Grilon ridotto in fibre corte .....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 114 Etrusore bivate DSM Xplore Extruder, .....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 115 Pellet di Grilon.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 116 Pellet di Grilon caricati con nanotubi di carbonio .....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 117 Campioni di film di Grilon™ caricati al 5 e 10% con nanotubi.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 118 Inserimento layer di Grilon™ all'interno di un laminato di fibra di carbonio .</i>	<i>152</i>
<i>Figura 119 Provini Short Beam Strenght.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 120 Set-up sperimentale della prova Short Beam Strenght.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 121 Short Beam Strenght Test; curva forza- spostamento .....</i>	<i>154</i>
<i>Figura 122 Sintesi risultati Short BeamStrenght .....</i>	<i>154</i>
<i>Figura 123 Dettaglio dei film realizzati con i contatti elettrici.....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 124 Film di Grilon incollato su un supporto metallico .....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 125 Provino montato sotto la INSTRON 4505 .....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 126 e Figura 127 Andamento della resistenza elettrica in funzione dello strain (carico e scarico a 2mm/min).....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 128 Andamento della resistenza elettrica in funzione dello strain del film caricato al 10% di CNT; deformazione fino circa 1300µε, mantenimento per oltre 8 minuti e il successivo scarico.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 129: Resistenza elettrica e strain in funzione del tempo per il film al 10% di CNT.</i>	<i>158</i>
<i>Figura 130: Variazione della resistenza elettrica e strain in funzione del tempo per il film al 5% di CNT; carico e scarico con strain a) di circa 1000µε e b) di circa 1600 µε: .....</i>	<i>159</i>
<i>Figura 131: Resistenza elettrica e strain in funzione del tempo per il film al 5% di CNT; carico a strain di 1400µε, mantenimento per 4 minuti e scarico.....</i>	<i>160</i>
<i>Figura 132: risposta della resistenza elettrica in funzione dello strain in una prova di 20 cicli con ampiezza di circa 2000µε della durata di un minuto ciascuno: .....</i>	<i>160</i>
<i>Figura 133 Risposta della resistenza elettrica e della forza in funzione della deformazione; il provino è stato portato fino allo snervamento del supporto di alluminio .....</i>	<i>1611</i>
<i>Figura 134 Viscosità EC327 +0,5% CNT al variare della temperatura .....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 135 Viscosità EC327 + 0,5% CNT al variare dello shear rate.....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 136 Tessuto Toho Tenax G30550 3K HTA 5131.....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 137 Stesura preforma secca .....</i>	<i>167</i>
<i>Figure 138 e 139 Fasi realizzazione sacco a vuoto .....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 140 Iniezione a 80°C.....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 141 Ciclo di cura EC327.....</i>	<i>168</i>

<i>Figura 142 Lato Superiore pannello infuso Resina Pura .....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 143 Lato Inferiore pannello infuso Resina Pura .....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 144 Lato Superiore pannello infuso resina nanocaricata .....</i>	<i>169</i>
<i>Figura 145 Lato Inferiore pannello infuso con resina nanocarita.....</i>	<i>169</i>
<i>Figura 146 Analisi microscopica pannello LI con EC237 pura .....</i>	<i>170</i>
<i>Figura 147 Schema prelievo provini da pannello con LI EC327 caricata con 0,5% CNT..</i>	<i>171</i>
<i>Figura 148 (a b c d e f) Analisi microscopica pannello LI EC327 con 0,5% CNT.....</i>	<i>171</i>
<i>Figura 149 Analisi microscopica pannello LI EC327 con 0,5% CNT inlet outlet .....</i>	<i>171</i>
<i>Figura 150 (a), (b),(c), (d) Fasi realizzazione pannello per bulk infusion con EC327 con 0,5% CNT .....</i>	<i>172</i>
<i>Figura 151 Pannello di 20 plies con EC327 con 0,5% CNT .....</i>	<i>173</i>
<i>Figura 152 Analisi microscopica pannello 20 plies con EC37 con 0,5% CNT .....</i>	<i>173</i>
<i>Figura 153 Campioni per la misura della conducibilità elettrica trasversa.....</i>	<i>174</i>
<i>Figura 154 Risultati della conducibilità elettrica trasversa .....</i>	<i>174</i>
<i>Figura 155 Campioni di composito preimpregnato per la misura della conducibilità elettrica trasversa.....</i>	<i>175</i>
<i>Figura 156 Confronto della conducibilità elettrica trasversa tra diverse tipologie di .....</i>	<i>175</i>
<i>Figura 157 Viscosità della Resina EC327 pura e caricata con 1% di grafene.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura 158 Omogeneizzatore Ultraturax .....</i>	<i>178</i>
<i>Figura 159 Batch di resina EC327 ed indurente caricati con 0,3% di CNT e 1% di grafene</i>	<i>178</i>
<i>Figura 160 Schema di realizzazione del pannello multiscala com proprietà di monitoraggio strutturale.....</i>	<i>179</i>
<i>Figura 161 Taglio delle plies di carbonio.....</i>	<i>179</i>
<i>Figura 162 Stesura del film di resina nanocaricata.....</i>	<i>180</i>
<i>Figura 163 Inserzione del mat in fibra di vetro .....</i>	<i>180</i>
<i>Figura 164 Distribuzione della resina nanocarita all'interno del pannello .....</i>	<i>180</i>
<i>Figura 165 Sigillazione dei bordi per obbligare alla resina nanocaricata di fluire solo attraverso lo spessore .....</i>	<i>181</i>
<i>Figura 166 Realizzazione del sacco a vuoto.....</i>	<i>181</i>
<i>Figura 167 Sacco a vuoto e cura in autoclave.....</i>	<i>181</i>
<i>Figura 168 Ispezione al microscopio ottico a diversi ingrandimenti.....</i>	<i>182</i>
<i>Figura 169 Realizzazione dei contatti elettrici .....</i>	<i>182</i>
<i>Figura 170 Misura delle resistenze elettriche tra i vari contatti .....</i>	<i>183</i>
<i>Figura 171 Picoamperometro Keithley 4221 .....</i>	<i>184</i>
<i>Figura 172 INSTRON 4505.....</i>	<i>184</i>
<i>Figura 173 Vishay mod 5100 con High Level Card 5130.....</i>	<i>184</i>
<i>Figura 174 Schema del test di prova.....</i>	<i>184</i>
<i>Figura 175 Prova di bending sul pannello .....</i>	<i>184</i>
<i>Figura 176 Pannello sottoposto al massimo carico .....</i>	<i>185</i>
<i>Figura 177 Segnale registrato al primo test .....</i>	<i>185</i>

<i>Figura 178 Segnale registrato al secondo test</i> .....	186
<i>Figura 179 Layer di Grilon inserito nel laminato in carbonio</i> .....	187
<i>Figura 180 Laminazione del pannello in carbonio con i contatti elettrici necessari a rilevare il sensing</i> .....	187
<i>Figura 181 Pannello in carbonio sensorizzato e schema del posizionamento dei contatti</i> ..	188
<i>Figure 182 Fasi di laminazione del pannello in fibra di vetro sensorizzato</i> .....	189
<i>Figura 183: Pannello dimostratore in fibra di vetro sensorizzato (a) e contatti (b),(c)</i> .....	189
<i>Figura 184: Set-up sperimentale per le prove di bending per la verifica delle proprietà di strain-sensing</i> .....	190
<i>Figura 185: Configurazione prova di bending</i> .....	191
<i>Figura 186 Risposta della variazione della resistenza elettrica in funzione dello spostamento centrale del pannello in carbonio tra i punti D-4 (1° run)</i> .....	191
<i>Figura 187: Risposta della variazione della resistenza elettrica in funzione dello spostamento centrale per il pannello in carbonio tra i punti D-4 (2°run)</i> .....	192
<i>Figura 188: Risposta della variazione della resistenza elettrica funzione dello spostamento centrale per il pannello in carbonio tra i punti I-D</i> .....	192
<i>Figura 189: risposta della variazione della resistenza elettrica in funzione dello strain per i pannelli in vetro</i> .....	193
<i>Figura 190: Risposta della variazione della resistenza elettrica e della forza in funzione dello strain per i pannelli in vetro; primo run</i> .....	194
<i>Figura 191: Risposta della variazione della resistenza elettrica e della forza in funzione dello strain per i pannelli in vetro; secondo test</i> .....	194
<i>Figura 192: Dettaglio della prova di bending dove si osserva una leggera deformazione permanente</i> .....	195
<i>Figura 193: Risposta della variazione della resistenza elettrica e della forza in funzione dello strain per i pannelli in vetro; alimentando in A-3 ed acquisendo in A-1, A-2 e A-3</i> ..	196
<i>Figura 194 Catalizzatore come ricevuto e dopo la polverizzazione [139]</i> .....	200
<i>Figura 195 Immagini al SEM delle microcapsule [139]</i> .....	200
<i>Figura 196 Diagramma dei diametri delle microcapsule [139]</i> .....	201
<i>Figura 197 Sistema di funzionamento del self healing</i> .....	201
<i>Figura 198 Geometria e dimensioni per un provino TDCB</i> .....	203
<i>Figura 199 Provino TDCB della formulazione EBA1</i> .....	204
<i>Figura 200 Confronto delle curve di carico per la formulazione EBA1 con il 10% e 20% di microsfe</i> .....	204
<i>Figura 201 Efficienza della capacità di riparazione</i> .....	205
<i>Figura 202 Le microcapsule stoppano l'infusione</i> .....	206
<i>Figura 203 Schema per la realizzazione di un pannello per prove DCB</i> .....	209
<i>Figura 204 Realizzazione Pannello per prove DCB</i> .....	209
<i>Figura 205 Foglio distaccante di Kapton inserito nel mezzo del laminato per prove DCB</i>	210
<i>Figura 206 Aggiunta della resina</i> .....	210



<i>Figura 207 Sacco a vuoto .....</i>	<i>210</i>
<i>Figura 208 Ciclo di cura imposto per il pannello DCB.....</i>	<i>211</i>
<i>Figura 209 Pannello per prove DCB .....</i>	<i>211</i>
<i>Figura 210 Dispersione di microcapsule e resina per la realizzazione del pannello per prove d'impatto.....</i>	<i>212</i>
<i>Figura 211 Realizzazione Pannello bianco di riferimento per prove d'impatto .....</i>	<i>212</i>
<i>Figura 212 Sacco a vuoto per i due pannelli per le prove ad impatto .....</i>	<i>212</i>
<i>Figura 213 Pannello bianco per prove di impatto .....</i>	<i>213</i>
<i>Figura 214 Pannello con microcapsule per le prove d'impatto .....</i>	<i>213</i>
<i>Figura 215 Set up sperimentale per la prova DCB.....</i>	<i>214</i>
<i>Figura 216 Schema della prova di verifica delle capacità di autoriparazione.....</i>	<i>215</i>
<i>Figura 217 Risultato prova di autoriparazione .....</i>	<i>215</i>
<i>Figura 218 Esame al microscopio ottico della superficie di frattura .....</i>	<i>216</i>
<i>Figura 219 Esame al SEM della superficie di frattura .....</i>	<i>216</i>
<i>Figura 220 Cannone ad aria compressa per le prove di impatto in dotazione all'Alenia ...</i>	<i>217</i>
<i>Figura 221 Misura del peso del dardo di ghiaccio.....</i>	<i>218</i>
<i>Figura 222 Carica del dardo di ghiaccio .....</i>	<i>218</i>
<i>Figura 223 Fotocellule all'estremità del cannone .....</i>	<i>218</i>
<i>Figura 224 Pannello testato.....</i>	<i>219</i>
<i>Figura 225 Robotic Winding presso il CIRA .....</i>	<i>231</i>
<i>Figura 226 Robotic Wet Winding al CIRA- dettaglio della deposizione wet .....</i>	<i>232</i>
<i>Figura 227 Robotic Wet Winding con resina nanocaricata.....</i>	<i>233</i>
<i>Figura 228 Spatola in Teflon per distribuire l'eccesso di resina.....</i>	<i>234</i>
<i>Figura 229 Sacco a vuoto del mandrino e cura in autoclave.....</i>	<i>234</i>
<i>Figura 230 Cilindri prodotti ed anelli estratti da essi .....</i>	<i>235</i>

## Indice delle Tabelle

<i>Tabella 1 Riepilogo tecniche di realizzazione di compositi multiscala.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabella 2 Classificazione materiali in base alla loro conducibilità elettrica .....</i>	<i>90</i>
<i>Tabella 3 Confronto di valori delle soglie percolative ottenute in diversi lavori sperimentali</i>	<i>101</i>
<i>Tabella 4 Confronto tra vari polimeri caricati con nanotubi e proprietà piezoresistive .....</i>	<i>103</i>
<i>Tabella 5 Confronto dei vari fattori di Gauge al variare della % di CNT.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabella 6 Conducibilità Polistirene .....</i>	<i>137</i>
<i>Tabella 7 Conducibilità Film PS al 5% CNT.....</i>	<i>140</i>
<i>Tabella 8 Conducibilità Film PS al 10% CNT.....</i>	<i>140</i>
<i>Tabella 9 Conducibilità Films Grilon nanocaricato .....</i>	<i>152</i>
<i>Tabella 10 Parametri di processo per le differenti tecniche di manifattura dei compositi ..</i>	<i>164</i>
<i>Tabella 11 Valori della resistenza elettrica tra i vari punti.....</i>	<i>183</i>
<i>Tabella 12 Sintesi dei valori misurati di resistenza elettrica tra i vari punti.....</i>	<i>188</i>
<i>Tabella 13 Valori delle resistenze elettriche tra i vari punti.....</i>	<i>190</i>
<i>Tabella 14 Parametri test d'impatto.....</i>	<i>218</i>

## Bibliografia

- [1] Composites forming technologies A.C. Long WOODHEAD PUBLISHING IN TEXTILES
- [2] Essentials of Advanced Composites Fabrication & Repair L.C Dorworth, G.L.Gardiner, G.M.Mellema Aviation Supplies &Accademics Inc .Newcastle, Washington
- [3] Processing of composites Raju S. and Alfred C.Loos HANSER
- [4] Electronic Genie: The Tangled History of Silicon Seitz F, Einspruch NG. University of Illinois Press; 1998.
- [5] A concept of intelligent materials. Journal of Intelligent Material Takagi T.Systems and Structures. 1990;1:149-56.
- [6] Review of guided-wave structural health monitoring. Raghavan A, CesnikCES.Shock and Vibration Digest. 2007;39(2):91-116.
- [7] A summary review of wireless sensors and sensor networks for structural health monitoring. Lynch JP, LohKJ.Shock and Vibration Digest. 2006;38(2):91-130.
- [8] An introduction to smartmaterials and structures. Thompson BS, Gandhi MV, Kasiviswanathan S. Materials &Design. 1992;13(1):3-9.
- [9] Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. Cho J, Joshi M, Sun C.Composites Science and Technology. 2006;66(13):1941-52.
- [10] Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. Singh R, Zhang M, Chan D.Journal of Materials Science. 2002;37(4):781-8.
- [11] The effect of particle size in aluminananocomposites. Lopez L, Song B, Hahn H. Proceedings of the 14th international conference on composite materials (ICCM-14), San Diego.
- [12] Fracture behavioursofin situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures. Zhang H, Tang L-C, Zhang Z, Friedrich K, Sprenger S. Polymer.2008;49(17):3816-25.
- [13] A molecular dynamics simulation study of inclusion size effecton polymeric nanocomposites. Cho J, Sun C.Computational Materials Science. 2007;41(1):54-62.

- [14] Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Sinha Ray S, Okamoto M. *Progress in Polymer Science*. 2003;28(11):1539-641.
- [15] The chemistry of polymer-clay hybrids. Okada A, Usuki A. *Materials Science and Engineering: C*. 1995;3(2):109-15.
- [16] Organoclay effect on mechanical responses of glass/epoxy nanocomposites. Tsai JL, Wu MD. *Journal of Composite Materials*. 2008;42(6):553-68.
- [17] Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva, A.A.Firsov *Science* 22 Oct 2004:Vol. 306, Issue 5696, pp. 666-669 DOI:10.1126/science.1102896
- [18] Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications Pierson HO. Noyes Publications; 1993.
- [19] Wang H, Yoshio M, Abe T, Ogumi Z. Characterization of Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery Anode Material. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(4):A499-A503.
- [20] Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. Hochgatterer NS, Schweiger MR, Koller S, Raimann PR, Wöhrle T, Wurm C, et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008;11(5):A76-A80.
- [21] Graphene-based composite materials. Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. *Nature*. 2006;442(7100):282-6.
- [22] Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. *Carbon*. 2007;45(7):1558-65.
- [23] Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. Gong D, Grimes C, Varghese OK, Hu W, Singh R, Chen Z, et al. *Journal of Materials Research*. 2001;16(12):3331-4.
- [24] Silica nanotubes and nanofiber arrays. Wang Z, Gao RP, Gole J, Stout J. *Advanced Materials*. 2001;12(24):1938-40.
- [25] Synthesis of silicon carbide nanotubes. Taguchi T, Igawa N, Yamamoto H, Jitsukawa S. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(2):459-61.
- [26] Helical microtubules of graphitic carbon. Iijima S. *Nature*. 1991;354(6348):56-8.
- [27] Nanotubes for Electronics. Collins, P.G.. *Scientific American*: (2000). 67–69.

- [28] The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. Lange F. *Philosophical Magazine*. 1970;22(179):983-92.
- [29] Toughening mechanisms in novel nano-silica epoxy polymers. Kinloch A, Johnsen B, Mohammed R, Taylor A, Sprenger S. *Proceedings of the 5th Australasian Congress on Applied Mechanics: Engineers Australia*; p. 441.
- [30] Fracture energy of an epoxy composite system. Lange FF, Radford KC. *Journal of Materials Science*. 1971;6(9):1197-203.
- [31] Crack deflection processes—I. Theory. Faber KT, Evans AG. *Acta Metallurgica*. 1983;31(4):565-76.
- [32] Zhang H, Zhang Z, Friedrich K, Eger C. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia*. 2006;54(7):1833-42.
- [33] Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. Johnsen B, Kinloch A, Mohammed R, Taylor A, Sprenger S. *Polymer*. 2007;48(2):530-41.
- [34] Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: From experiments to modelling. M. Quaresimin, K. Schulte, M. Zappalorto, S. Chandrasekaran *Composites Science and Technology* Pages 187-204
- [35] Metal fibers and fabrics as shielding materials for composites, missiles and airframes. *Electromagnetic Compatibility*. Toon JJ. 1990 Symposium Record, 1990 IEEE International Symposium on; p. 5-7.
- [36] Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. Li C, Thostenson ET, Chou TW. *Composites Science and Technology*. 2008;68(6):1445-52.
- [37] Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. Sandler JKW, Kirk JE, Kinloch IA, Shaffer MSP, Windle AH. *Polymer*. 2003;44(19):5893-9.
- [38] Effect of purification of the electrical conductivity and complex permittivity of multiwall carbon nanotubes. Grimes C, Dickey E, Mungle C, Ong K, Qian D. *Journal of Applied Physics*. 2001;90(8):4134-7.
- [39] Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes. Hu G, Zhao C, Zhang S, Yang M, Wang Z. *Polymer*. 2006;47(1):480-8.
- [40] On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites. Shenogina N, Shenogin S, Xue L, Keblinski P. *Applied Physics Letters*. 2005;87(13):133106--3.

- [41] Carbon nanotube composites for thermal management. Biercuk M, Llaguno MC, Radosavljevic M, Hyun J, Johnson AT, Fischer JE. *Applied Physics Letters*. 2002;80(15):2767-9.
- [42] Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. Moisala A, Li Q, Kinloch I, Windle A. *Composites Science and Technology*. 2006;66(10):1285-8.
- [43] Effective thermal and electrical conductivity of carbon nanotube composites. Gao L, Zhou X, Ding Y. *Chemical Physics Letters*. 2007;434(4-6):297-300.
- [44] Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube. Fujii M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, et al. *Physical Review Letters*. 2005;95(6):065502.
- [45] Thermal conductivity of carbon nanotubes. Jianwei C, Tahir Ç, William AG, III. *Nanotechnology*. 2000;11(2):65.
- [46] Delamination detection with carbon nanotube thread in self-sensing composite materials. Abot JL, Song Y, Vatsavaya MS, Medikonda S, Kier Z, Jayasinghe C, et al. *Composites Science and Technology*. 2010;70(7):1113-9.
- [47] Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films. Myounggu P, Hyonny K, Jeffrey PY. *Nanotechnology*. 2008;19(5):055705.
- [48] Controllable fabrication of carbon nanotube-polymer hybrid thin film for strain sensing. Song X, Liu S, Gan Z, Lv Q, Cao H, Yan H. *Microelectronic Engineering*. 2009;86(11):2330-3.
- [49] Multiwalled carbon nanotube film for strain sensing. Li X, Levy C, Elaadil L. *Nanotechnology*. 2008;19(4):045501.
- [50] Coupled Carbon Nanotube Network and Acoustic Emission Monitoring for Sensing of Damage Development in Composites. Gao L., Thostenson E.T., Zhang Z., Chou T.-W. *Carbon*. 2009;47:1381-1388. doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.030
- [51] Load and Health Monitoring in Glass Fibre Reinforced Composites with an Electrically Conductive Nanocomposite Epoxy Matrix. Böger L., Wichmann M.H.G., Meyer L.O., Schulte K. *Compos. Sci. Technol.* 2008;68:1886-1894. doi: 10.1016/j.compscitech.2008.01.001.
- [52] Carbon Nanotube-Based Health Monitoring of Mechanically Fastened Composite Joints. Thostenson E.T., Chou T.-W. *Compos. Sci. Technol.* 2008;68:2557-2561. doi: 10.1016/j.compscitech.2008.05.016.

- [53] Spatial Damage detection in Electrically Anisotropic Fiber-Reinforced Composites Using Carbon Nanotube Networks. Gallo G.J., Thostenson E.T. *Compos. Struct.* 2015;141:14–23. doi: 10.1016/j.compstruct.2015.07.082.
- [54] Single MWNT-Glass Fiber as Strain Sensor and Switch. Zhang J., Liu J., Zhuang R., Mäder E., Heinrich G., Gao S. *Adv. Mater.* 2011;23:3392–3397. doi: 10.1002/adma.201101104
- [55] Real-time in situ sensing of damage evolution in advanced fiber composites using carbon nanotube networks. Thostenson ET, Tsu-Wei C. *Nanotechnology*. 2008;19(21):215713.
- [56] Carbon nanotube networks: sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing. Thostenson ET, Chou TW. *Advanced Materials*. 2006;18(21):2837-41.
- [57] Impact damage sensing in glass fiber reinforced composites based on carbon nanotubes by electrical resistance measurements. Monti M, Natali M, Petrucci R, Kenny JM, Torre L. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;122(4):2829-36.
- [58] A smart multifunctional polymer nanocomposites layer for the estimation of low-velocity impact damage in composite structures. Capezzuto F, Ciampa F, Carotenuto G, Meo M, Milella E, Nicolais F. *Composite Structures*. 2010;92(8):1913-9.
- [59] Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle-dispersed epoxy matrix composites. Naganuma T, Kagawa Y. *Composites Science and Technology*. 2002;62(9):1187-9.
- [60] *Structural Health Monitoring* Balageas D, Fritzen CP, Güemes A. John Wiley & Sons; 2010.
- [61] Detailed Models of Piezoceramic Actuation of Beams. Crawley EF, Anderson EH. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 1990;1(1):4-25.
- [62] *Fiber optic smart structures*. Udd E. Wiley; 1995.
- [63] Silicon micromachined ultrasonic transducers. Khuri-Yakub BT, Degertekin FL, Jin XC, Calmes S, Ladabaum I, Hansen S, et al. *Ultrasonics Symposium, 1998 Proceedings, 1998 IEEE*; p. 985-91 vol.2.
- [64] Development of piezoelectric fiber composites for structural actuation. Hagood N, Bent A. *AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC 34th Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*; p. 3625-38.
- [65] Induced-shear piezoelectric actuators for rotor blade trailing edge flaps. Louis RC, Edward CS, Brian M. *Smart Materials and Structures*. 2002;11(1):24.

- [66] Fundamentals and applications of optical fiber Bragg grating sensors to textile structural composites. Du W, Tao X, Tam H, Choy C. *Composite Structures*. 1998;42(3):217-29.
- [67] Detection of transverse cracks in CFRP composites using embedded fiber Bragg grating sensors. Okabe Y, Yashiro S, Kosaka T, Takeda N. *Smart Materials and Structures*. 2000;9(6):832.
- [68] Development of smart composite structures with small-diameter fiber Bragg grating sensors for damage detection: Quantitative evaluation of delamination length in CFRP laminates using Lamb wave sensing. Takeda N, Okabe Y, Kuwahara J, Kojima S, Ogisu T. *Composites Science and Technology*. 2005;65(15):2575-87.
- [69] Shape Memory Alloy Reinforced Composites. Rogers CAaR, H. H. *Engineering Science Preprints*. 1988;25.
- [70] Impact damage resistance and damage suppression properties of shape memory alloys in hybrid composites—a review. Angioni SL, Meo M, Foreman A. *Smart Materials and Structures*. 2011;20(1):013001.
- [71] Energy storage characteristics of a piezogenerator using impact induced vibration. Umeda M, Nakamura K, Ueha S. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997;36(part 1):3146-51.
- [72] Tunable resonant frequency power harvesting devices. Wu W, Chen Y, Lee B, He J, Peng Y. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*; p. 61690A.
- [73] Strain energy harvesting for wireless sensor networks. Churchill DL, Hamel MJ, Townsend CP, Arms SW. *Smart Structures and Materials* 2003. 2003;5055:319-27.
- [74] Inkjet printed electronics for multifunctional composite structure. Kim HS, Kang JS, Park JS, Hahn HT, Jung HC, Joung JW. *Composites Science and Technology*. 2009;69(7):1256-64.
- [75] Autonomic healing of polymer composites. White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR, et al. *Nature*. 2001;409(6822):794-7.
- [76] Self-healing material with microvascular networks. Toohey KS, Sottos NR, Lewis JA, Moore JS, White SR. *Nat Mater*. 2007;6(8):581-5.
- [77] Embedded Shape - Memory Alloy Wires for Improved Performance of Self - Healing Polymers. Kirkby EL, Rule JD, Michaud VJ, Sottos NR, White SR, Manson JAE. *Advanced Functional Materials*. 2008;18(15):2253-60.



[78] Self-Healing Epoxy Composites Based on the Use of Nanoporous Silica Capsules. Kirk J, Naik S, Moosbrugger J, Morrison D, Volkov D, Sokolov I. *IntJFract.* 2009;159(1):101-2.

[79] Modeling of self-healing polymer composites reinforced with nanoporous glass fibers. Privman V, Dementsov A, Sokolov I. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience.* 2007;4(1):190-3

[80] Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites. Godara, A., Mezzo, L., Luizi, F., Warrier, A., Lomov, S. V., van Vuure, A. W., Gorbatiikh, L., Moldenaers, P., and Verpoest, I. *Carbon*, 47, 2914-2923. (2009).

[81] Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. Bekyarova, E., Thostenson, E. T., Yu, A., Kim, H., Gao, J., Tang, J., Hahn, H. T., Chou, T. W., Itkis, M. E., and Haddon, R. C. *Langmuir*, 23, 3970-3974. (2007).

[82] Vibration damping characteristics of carbon fiber-reinforced composites containing multi-walled carbon nanotubes.  
Khan, Shafi Ullah Li, Chi Yin Siddiqui, Naveed A. Kim, Jang-Kyo  
*Composites science and technology* , v. 71, (12), August 2011, p. 1486-1494

[83] Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling. Iosif D. Rosca, Suong V. Hoa *Carbon* 47 (2009) 1958 – 1968

[84] Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength” Jiang Zhua, Ashraf Imamb, Roger Cranec et al. *Composites Science and Technology* Volume 67, Issues 7–8, June 2007, Pages 1509–1517

[85] Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. Sunny S. Wicks, Roberto Guzman de Villoria, Brian L. Wardle *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010), pp. 20-28

[86] Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix. Sager R, Klein P, Lagoudas D, Zhang Q, Liu J, Dai L, et al. *Composites Science and Technology.* 2009;69(7):898-904.

[87] Processing and tensile characterization of composites composed of carbon nanotube-grown carbon fibers. Hung KH, Kuo WS, Ko TH, Tzeng SS, Yan CF. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2009;40(8):1299-304.

[88] Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests. Veedu VP, Cao A, Li X, Ma K, Soldano C, Kar S, et al. *Nature materials.* 2006;5(6):457-62.

[89] Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes.

Garcia EJ, Wardle BL, John Hart A. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.2008;39(6):1065-70

[90] Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. Bekyarova, E., Thostenson, E. T., Yu, A., Kim, H., Gao, J., Tang, J., Hahn, H. T., Chou, T. W., Itkis, M. E., and Haddon, R. C. *Langmuir*, 23, 3970-3974. (2007).

[91] AH Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites Sandler, JKW; Kirk, JE; Kinloch, IA; Shaffer, MSP; Windle, POLYMER. 2003;44(19):5893-5899

[92] The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites Qing Wang, Jianfeng Dai, Weixue Li, Zhiqiang Wei, Jinlong Jiang Composites Science and Technology Volume 68, Issues 7–8, 1601-1942 2008

[93] Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold. Mei-Juan Jiang, Zhi-Min Danga), and Hai-Ping XuView Appl. Phys. Lett. 90, 042914 (2007);doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2432232>

[94] The strain sensing and thermal–mechanical behavior of flexible multi-walled carbon nanotube/polystyrene composite films. R.K.Srivastava, V.S.M.Vemuru, Y.Zeng, R.Vajtai, S.Nagarajaiah, P.M.Ajayan, A.Srivastava CARBON 49 (2011) 3928 – 3936

[95] Techniques for measuring the electrical resistivity of bulk material Electronic Engineering times pp 21-22, 2011 M.A. Tupta

[96] Introduction to Percolation Theory vol.2 D. Stuffer and A. Aharony CRC Press Florida 1994

[97] Carbon Nanotube Quantum Resistors Stefan Frank, Philippe Poncharal, Z. L. Wang, Walt A. de Heer Science 280, 1744 (1998) DOI: 10.1126/science.280.5370.1744

[98] Electronic Transport in Multiwalled Carbon Nanotubes Contacted with Patterned Electrodes. Hobara, Rei; Yoshimoto, Shinya; Ikuno, Takashi; Katayama, Mitsuhiro; Yamauchi, Norihiro; Wongwiriyan, Winadda; Honda, Shin-ichi; Matsuda, Iwao; Hasegawa, Shuji; Oura, Kenjiro Japanese Journal of Applied Physics, Volume 43, Part 2, Number 8B

[99] Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor. Hu, Ning, Karube, Yoshifumi, Yan, Cheng, Masuda, Zen Fukunaga, Hisao Acta Materialia, 56(13). pp. 2929-2936. (2008)

[100] Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect Between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. John G. Simmons

Journal of Applied Physics 34, 1793 (1963);  
doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1702682>

[101] Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. Li, Chunyu; Thostenson, Erik T.; Chou, Tsu-Wei  
Applied Physics Letters, Volume 91, Issue 22, id. 223114 (3 pages) (2007).

[102] A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. W.Bauhofer, Kovacs  
Composites Science and Technology 69(10):1486-1498 · 2009

[103] Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube–Epoxy Composites. M.B.Bryning, M.F.Islam, J.M.Kikkawa, A.G. Yodh  
Advanced materials 17(9) 1186-1191 2005

[104] Preparation, Morphology, Mechanical and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Coated Multi-walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. . M. Yuen, C. C. M. Ma, C. Y. Chuang, Y. H. Hsiao, C. L. Chiang and A. D. Yu, Composites: Part A, Vol. 39, No. 1, 2008, pp. 119-125. doi:10.1016/j.compositesa.2007

[105] Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites. Y. Geng, M. Y. Liu J. Li  
Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 39 (12) 1876-1883 2008

[106] Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. Jing Li, Peng Cheng Ma, Wing Sze Chow, Chi Kai To, Ben Zhong Tang, J-K Kim Advanced Functional Materials 17 (16)3207-3215 2007

[107] Influence of dispersion states of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites. S.Bal  
Journal of Scientific and Industrial Research, 2007, Vol 66, Iss 9, P 752-756

[108] The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites. Qing Wang, Jianfeng Dai, Weixue Li, Zhiqiang Wei, Jinlong Jiang  
Composites Science and Technology Volume 68, Issues 7–8, 1601-1942 2008

[109] Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. F.H.Gojny, MHG Wichmann, B Fiedler, IA Kinloch, W Bauhofer, AH Windle, Polymer 47 (6), 2036-2045

[110]Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. J Sandler, M.S.P Shaffer, T Prasse, W Bauhofer, K Schulte, A.H Windle,  
Polymer Volume 40, Issue 21, October 1999, Pages 5967–5971

[111] Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/ multi-wall carbon nanotube nanocomposites composites.Hu N., Masuda Z., Yamamoto G., Fukunaga H., Hashida T., Qin J.

Part A. Applied Science and Manufacturing, 39(5), 2008, 893–903.

[112] Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites. E Ivanov, R Kotsilkova, E Krusteva, E Logakis, A Kyritsis, P Pissis.

Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 49 (6), 431-442

[113] In Situ Monitoring of Dispersion Dynamics of Carbon Nanotubes during Sonication Using Electrical Conductivity Measurements. S.S. Ali, M. Shahabuddin, M. Asif. Journal of Nanomaterials Volume 2015, 479053,

[114] Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. A. Battisti, A. A. Skordos, and I. K. Partridge.

Compos. Sci. Technol. 69(10), 1516–1520 (2009)].

[115] Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY; 67, 5; 922-928;

[116] Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. N. Hu, Y. Karube, M. Arai, T. Watanabe, C. Yan, Y. Li, Y. Liu, H. Fukunaga Carbon Volume 48, (3) 680-687 2010

[117] Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing. G. T. Pham Y.-B. Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang Composites Part B: Engineering 39 (1) 209-216 2008

[118] A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring.

I. Kang, M. J. Schultz, J. H. Kim S. Vesselin.

Smart Materials and Structures, 15 737-748 2006

[119] A comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD- and arc-grown multi-wall carbon nanotubes. J. Sumfleth, K. Prehn, M. H. G. Wichmann, S. Wedekind, K. Schulte.

Composites Science and Technology 70, (1) 173-180 2010

[120] A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring. Kang, I.; Schulz, M. J.; Kim, J. H.; Shanov, V.; Shi, D. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15*, 737

[121] Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. Hu, N.; Karube, Y.; Arai, M.; Watanabe, T.; Yan, C.; Li, Y.; Liu, Y. L.; Fukunaga, H. *Carbon* **2010**, *48*, 680–687.

[122] A carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity. Yin, G.; Hu, N.; Karube, Y.; Liu, Y.; Li, Y. and Fukunaga, H. *Compos. Mater.* **2011**, *45*, 1315–1323.

[123] Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube–polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing. *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16*, 429–438

- [124] Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing. Pham, G.T.; Park, Y.-B.; Liang, Z.; Zhang, C.; Wang, B. *Compos. Part B* **2008**, *39*, 209–216
- [125] Direction sensitive bending sensors based on multi-wall carbon nanotube/epoxy nanocomposites. Wichmann, M.H.G.; Buschhorn, S.T.; Böger, L.; Adelung, R.; Schulte, K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 475503.
- [126] Piezoresistive response of epoxy composites with carbon nanoparticles under tensile load. Wichmann, M.H.G.; Buschhorn, S.T.; Gehrman, J.; Schulte, K. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 245437.
- [127] Tuning by process of the electrical percolation behavior of multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. G. Faiella, M. Zarrelli, V. Antonucci, and M. Giordano AIP Conf. Proc. 1255, 411 (2010); doi: 10.1063/1.3455654
- [128] Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. Rastogi R, Kaushal R, Tripathi SK, Sharma AL, Kaur I, Bharadwaj LM. *Journal of Colloid and Interface Science* 328 (2008) 421–428
- [129] A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. L. J. Van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* 20, 220-224 (1958).
- [130] Multiscale composites within health-monitoring capabilities. R. Volponi, P. Spena, F. De Nicola, Andrea Grilli ECCM16 - 16TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Seville, Spain, 22-26 June 2014
- [131] Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates Active Standard ASTM D2344 / D2344M
- [132] Toughening of thermoset/thermoplastic composites via reaction-induced phase separation: Epoxy/phenoxy blends S.K. Siddhamalli, T. Kyu Article in *Journal of Applied Polymer Science* 77(6):1257 - 1268 · August 2000
- [133] Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres L. L. P. T. M. T. P. P. J. H. Doris W.Y. Wong,. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, pp. Pages 759-767, Volume 41, Issue 6, (June 2010)
- [134] Novel polymeric systems for high performance liquid molding technologies,» S. M. G. C. a. A. L. Gianluca Cicala, *Recent Res. Devel. Polymer Science*, 11: ISBN: 978-81-7895-538-4, pp. 77-97, (2012).
- [135] Reduction of Process Cycle Time and Improvement of Mechanical Properties of Composite Parts Manufactured in Resin Transfer Molding by Application of

Grilon MS Binder Yarn, K. B. W. M. Henne, "SAMPE EUROPE 30th. International Jubilee Conference and Forum" 2009.

[135] Enhanced electrical properties of carbon fiber reinforced composites obtained by an effective infusion process Barra, G. De Nicola, F. ; De Vivo, B. ; Egiziano, L. ; Guadagno, L. ; Lamberti, P. ; Raimondo, M. ; Spinelli, G. ; Tucci, V. ; Vertuccio, L.; Vietri, U. ; Volponi, R.  
Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), 2014 IEEE 9th

[136] Development of multifunctional carbon fiber reinforced composites (CFRCs) - Manufacturing process L. Guadagno, M. Raimondo, U. Vietri, G. Barra, L. Vertuccio, R. Volponi, G. Cosentino, F. De Nicola, A. Grilli and P. Spina AIP Conf. Proc. 1599, 461 (2014)

[137] Correlation between electrical conductivity and manufacturing processes of nanofilled carbon fiber reinforced composites  
Guadagno, L.; Vietri, U.; Raimondo, M.; Vertuccio, L.; Barra, G.; De Vivo, B.; Lamberti, P.; Spinelli, G.; Tucci, V.; De Nicola, F.; Volponi, R.; Russo, S.  
Composites Part B: Engineering Volume 80, October 2015, Pages 7–14

[138] Piezoresistive thermoplastic film for composites embedded health-monitoring system R. Volponi, P. Spina, F. De Nicola ECCM17 17th EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS 26-30th June 2016 Munich/ Germany

[139] Healing efficiency and dynamic mechanical properties of self-healing epoxy systems. L. Guadagno, M. Raimondo, C. Naddeo, P. Longo, A. Mariconda and W. H. Binder Smart Mater. Struct. 23 (2014) 045001 (11pp)

[140] Self-repairing CFRPs targeted towards structural aerospace applications M. Raimondo, F. De Nicola, R. Volponi, W. Binder, P. Michael, S. Russo, L. Guadagno International Journal of Structural Integrity 2016, Vol. 7 Iss 5 pp.

## Short Author's Curriculum Vitae



Ruggero Volponi, was born in 1975. Graduated in physics of matter at University of Perugia.

He joined at Italian Aerospace Research Center in 2006, in the advanced materials and technologies lab.

His field of research is nanofilled polymers and their integration in fiber reinforced composites.

He is involved on different project, based on manufacturing and characterization of new integrated functionalities in multiscale composites.

Mail: [r.volponi@cira.it](mailto:r.volponi@cira.it)

Tel: +39082623291

## Ringraziamenti

A conclusione di questo lavoro la mia riconoscenza va innanzitutto al CIRA, nelle persone di Stefania Cantoni e Felice De Nicola, che mi hanno permesso di esprimermi con la massima libertà e stimolato ad apportare idee innovative nello sviluppo della tematica in oggetto.

Ringrazimenti vanno a quei colleghi che hanno condiviso con me il lavoro; in primis Paola Spina per il vasto lavoro di manufacturing che abbiamo portato avanti nei diversi progetti, Pietro Caramuta per tutte le prove meccaniche ed i consigli nell'esecuzione dei test, specialmente quelli non normati in quanto totalmente sperimentali, Giovanni Cosentino per le prove e le interessanti discussioni sulle caratterizzazioni termo-fisiche dei materiali ed infine a Davide Alfano per lo sprono a scrivere questo lavoro.

Un ringraziamento particolare va al Prof. Domenico Acierno, al Prof. Giuseppe Mensitieri ed al Dott. Ing. Pietro Russo per la possibilità che mia hanno dato di poter svolgere il dottorato di ricerca in seno al loro dipartimento e per l'interesse dimostrato nella tematica proposta.

Sono riconoscente a Paola Desideri, per il supporto e la massima disponibilità dimostratami nel disbrigo delle pratiche burocratiche

Un pensiero va alla Prof.ssa Liberata Guadagno ed al suo gruppo per la condivisione del lavoro fatto nel progetto IASS.

Un abbraccio lo devo a coloro che mi sono stati vicino soprattutto in questo ultimo periodo, che hanno sopportato anche una mia temporanea mancanza derivante dall'impegno che ho riservato nella stesura di questa tesi, a Concetta che mi è stata vicino quotidianamente, ai miei familiari e ai miei amici che mi hanno visto raramente in questi ultimi mesi, infine devo dire grazie a Nunzia per l'aiuto dell'ultimo momento.